



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1106661-0 A2



(22) Data de Depósito: 30/09/2011

(43) Data da Publicação: 27/08/2013
(RPI 2225)

(51) Int.Cl.:

C08G 63/16

C08G 63/66

C08G 63/676

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE RESINAS À BASE DE POLI(2,5-FURANODICARBOXILATO DE ETILENO), RESINAS À BASE DE POLI (2,5-FURANODICARBOXILATO DE ETILENO) E USO DAS REFERIDAS RESINAS

(73) Titular(es): Ideom Tecnologia Ltda, Universidade Federal do Rio de Janeiro

(72) Inventor(es): Augusto Teruo Morita, Carolinne Ragazzi Piombini, Frederico Wegenast Gomes, Jorge Fernandes Sinfitele Junior, Jorge Guimarães França dos Santos Júnior, José Carlos Costa da Silva Pinto, Paulo Luiz de Andrade Coutinho

(57) Resumo: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE RESINAS À BASE DE POLI(2,5-FURANODICARBOXILATO DE ETILENO), RESINAS À BASE DE POLI(2,5-FURANODICARBOXILATO DE ETILENO) E USO DAS REFERIDAS RESINAS. A presente invenção refere-se a um processo para produção de resinas à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) na presença de etilenoglicol, a resinas à base de poli (2,5-furanodicarboxilato de etileno), bem como ao uso das referidas resinas na fabricação de filmes, embalagens, fibras e peças extrusadas.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE RESINAS À BASE DE POLI(2,5-FURANODICARBOXILATO DE ETILENO), RESINAS À BASE DE POLI(2,5-FURANODICARBOXILATO DE ETILENO) E USO DAS REFERIDAS RESINAS"**.

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a processos para produção de resinas à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PEF), modificadas ou não através da incorporação de comonômeros. A presente invenção refere-se, particularmente, à produção das referidas resinas utilizando monômeros e comonômeros obtidos a partir de rotas químicas sustentáveis.

Antecedente da Invenção

A crescente preocupação com a escassez de matérias-primas não renováveis, como o petróleo, e com o impacto ambiental causado por produtos e processos, tem resultado em aumento contínuo do interesse pela produção de polímeros a partir de fontes renováveis (Gandini e Belgacem, 1999; Belgacem e Ganini, 2009; Gandini et al, 2009). Nesse contexto, uma importante classe de polímeros é aquela que utiliza compostos furânicos como matérias-primas. A partir da biomassa é possível produzir dois importantes compostos furânicos de primeira geração: o furfural (F) e o hidroximetil furural (HMF). Ambos os produtos podem ser obtidos a partir da desidratação em meio ácido de pentoses e hexoses, respectivamente. A partir desses compostos de primeira geração é possível criar uma série de derivados furânicos que simulam diversos outros compostos que hoje são produzidos a partir de matérias-primas de origem fóssil, constituindo, assim, uma importante alternativa aos reagentes fósseis produzidos atualmente.

Ainda na década de 70, Moore e Kelly (1978) desenvolveram estudos a respeito do uso de comonômeros furânicos para a produção de poliésteres, já preocupados com a futura diminuição da oferta de petróleo. Em seus estudos, Moore e Kelly utilizaram diversos compostos furânicos como monômeros, incluindo o ácido 2,5- furanodicarboxílico (FDCA), que é o produto químico mais importante derivado da oxidação do HMF.

A perspectiva de produção em grande escala do FDCA fez aumentar o interesse pela produção do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PEF), que é sintetizado a partir do FDCA e do etilenoglicol. O PEF é um polímero com propriedades comparáveis às do poli(tereftalato de etileno) (PET) e pode ser produzido totalmente a partir de matéria-prima sustentável, tendo em vista os muitos estudos sobre o aproveitamento do glicerol para a produção de diversos compostos, incluindo o etilenoglicol. O interesse pela química do glicerol é devido, principalmente, à crescente disponibilidade desse produto e ao baixo custo provocado pelo constante crescimento da indústria de biodiesel. O FDCA é ainda bastante versátil, sendo possível produzir a partir dele uma série de derivados através de transformações químicas relativamente simples (Gomes, 2009).

O ácido 2,5-furanodicarboxílico e seus derivados furânicos têm sido muito utilizados na produção de poliamidas, sendo registrados ganhos apreciáveis de desempenho mecânico e térmico nos materiais finais, quando comparados às resinas convencionais (Hoheisel et al, 1975; Toyoda et al, 1983; Mitiakoudis e Gandini, 1989; Benecke et al, 2008; Grosshardt et al, 2009). O FDCA também tem sido usado como matéria-prima para a produção de polipirróis, polifuranos e poliureias por reações de radicais livres e de policondensação (Reebu, e Shiyooberu, 1986; Abid et al, 2006; Reynolds e Walczak, 2007; Henry et al, 2008).

Gandini et al (2009) apresentam duas rotas para a produção do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), PEF. A primeira tem seu início com a preparação do derivado diclorado através da reação com excesso de cloreto de tionila na presença de N,N-dimetilformamida, seguida da purificação por sublimação a vácuo. O produto purificado é, então, reagido com etilenoglicol em um meio de 1,1,2,2-tetracloroetano à temperatura ambiente e na presença de piridina. A segunda rota tem seu início com a produção do bis(hidroxietil)-2,5-furanodicarboxilato pela esterificação do FDCA, na presença de HCl aquoso, com um grande excesso de etilenoglicol. Ao término da reação, realiza-se a neutralização do diéster formado e o excesso de etilenoglicol é removido por redução da pressão do sistema. Segue-se, então,

para a etapa de policondensação catalisada por Sb_2O_3 em um sistema sob forte vácuo, a fim de retirar continuamente o etilenoglicol formado como subproduto de reação. Os autores apresentam também a preparação do poli(2,5-furanodicarboxilato de propileno) por um esquema reacional análogo à segunda rota supracitada. Para tanto, partem do 1,3-propanodiol e geram o bis(hidroxipropil)-2,5-furanodicarboxilato, utilizado como monômero na transesterificação. Gandini et al (2008) descrevem processos extremamente similares para obtenção do PEF. Nos referidos trabalhos, o grande excesso de etilenoglicol, relatado em Gandini et al (2008) como sendo de 100 vezes a quantidade estequiometricamente necessária, e a necessidade de neutralização/purificação constituem, certamente, grandes dificuldades operacionais para a produção industrial do material estudado. Associado a isso, a utilização de HCl, do cloreto de tionila, da N,N-dimetilformamida, do 1,1,2,2-tetracloroetano e da piridina, é altamente questionável do ponto de vista ambiental, não condizendo com uma rota sustentável de produção do polímero. É importante observar que os artigos apresentados por Gandini et al (2008, 2009) estão fortemente embasados nos resultados apresentados por Mónica Domingues Gomes em sua tese de mestrado intitulada "Síntese de poliésteres a partir do ácido 2,5- furanodicarboxílico" e Bruno Manuel Almeida Reis em sua tese de mestrado intitulada "Síntese de poliésteres derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico e de dióis naturais", ambas apresentadas à Universidade de Aveiro em 2009 e sob orientação dos Professores Armando Silvestre e Alessandro Gandini.

O pedido de patente WO2007/052847, de titularidade da Canon Kabushiki Kaisha, descreve um processo de produção de PEF a partir de ácido 2,5-furanodicarboxílico e etilenoglicol. O método inclui duas etapas: conduzir a esterificação catalisada do ácido 2,5-furanodicarboxílico com o etilenoglicol, em atmosfera inerte, a fim de obter o bis(hidroxietil)-2,5-furanodicarboxilato; em seguida realizar a transesterificação do éster obtido sob vácuo. O excesso de etilenoglicol adotado nas reações varia entre 1 e 3 vezes a quantidade estequiometricamente necessária para a reação. Os autores reportaram três exemplos, relacionados à síntese do poli(2,5-

furandicarboxilato de butileno), do poli(2,5-furandicarboxilato de etileno) e do poli(2,5-furandicarboxilato de trimetileno). As reações foram sempre conduzidas em pequena escala, em reações em batelada e com remoção do excesso de álcool por complexas operações seguido de purificação por re-

5 cristalização em hexafluorisopropanol (HFIP) com metanol. Polimerizações em estado sólido foram conduzidas em estufa após a etapa de purificação.

O pedido de patente WO2009/104780, de titularidade da Canon Kabushiki Kaisha, descreve um processo no qual há a copolimerização do etilenoglicol e do dietilenoglicol, com o ácido 2,5-furandicarboxílico. O dieti-

10 lenoglicol é utilizado na proporção de 50,1 a 300% em relação à quantidade molar estequiometricamente necessária. O método inclui a esterificação do ácido 2,5-furandicarboxílico com etilenoglicol e dietilenoglicol catalisada por catalisadores de estanho e titânio, sob atmosfera inerte. Em seguida, é feita a policondensação do produto formado sob vácuo ou destilação azeotrópica.

15 Novamente, o excesso de um dos monômeros representa um grande problema operacional. A patente WO2009/104780 reconhece que a etapa de esterificação pode ser realizada eventualmente na ausência de um catalisador, mas não recomenda esse procedimento, porque o efeito autocatalítico dos grupamentos carboxílicos é reduzido com o avanço da reação.

20 O pedido de patente WO2010/077133, de titularidade da Furanix Technologies B.V., compara dois processos de produção de poli(2,5-furandicarboxilato de etileno) de acordo com a coloração apresentada pela resina. O primeiro processo utiliza como monômeros o ácido 2,5-furandicarboxílico e o etilenoglicol: primeiramente o FDCA e o etilenoglicol

25 sofrem uma esterificação catalisada por titânio na presença de uma solução de tolueno sob atmosfera inerte; em seguida é feita a policondensação, dando origem ao PEF. No segundo processo é feita a transesterificação do 2,5-furandicarboxilato de dimetila com etilenoglicol catalisada por estanho, seguida da policondensação à pressão reduzida. Na primeira rota de síntese,

30 há o uso do tolueno como solvente, na segunda rota há a liberação de metanol como subproduto reacional, compostos sabidamente tóxicos. Dessa forma, nenhuma das rotas descritas é viável em um empreendimento indus-

trial ecologicamente consciente.

Um dos ramos da indústria que absorve grande quantidade de glicerol é a indústria de polímeros. A produção de resinas alquídicas já absorve 6% do glicerol do mercado, o que mostra que esse componente tem uso potencial nessa área. Na literatura podem ser encontrados diversos trabalhos que visam à utilização do glicerol na produção de polímeros, como na produção de poliésteres hiper-ramificados a partir da reação do glicerol com ácido adípico (Stumbe & Bruchmann, 2004), de copolímero reticulado de ácido cítrico e glicerol (Pramanick & Ray, 1988), de poliésteres de glicerol e ácidos dicarboxílicos (Nagata, 1997), de resinas resultantes da policondensação do glicerol com ácido oxálico (Alksnis et al, 1975), de poliesteramidas ramificadas a partir de ácido adípico, hexametilendiamina, 1,4-butanodiol e caprolactama usando o glicerol como agente ramificante (Zhang et al, 2005), entre outros.

No entanto, o uso do glicerol e de seus derivados, como o 1,2-propanodiol, o 1,2-butanodiol, o 1,2-pentanodiol, o 1,2-hexanodiol e demais dióis homólogos de maior massa molar, o 1-ol-2-metilol-propano, o 1-ol-2-metilol-butano, o 1-ol-2-metilol-pentano e demais dióis homólogos de maior massa molar, o 3-oxialil-1,2-propanodiol, o 2-oxialil-1,3-propanodiol, o 3-oxiacetil-1,2-propanodiol, o 2-oxiacetil-1,3-propanodiol, e demais ésteres resultantes da reação parcial de um ácido orgânico com o glicerol, como comonômeros, não apenas como aditivos, na produção de resinas à base de PET não é relatado na literatura, sendo, apenas recentemente, documentado por Pinto et al (2010) no pedido de patente PI1003219-3, o qual refere-se ao processo para produção de resinas à base de poli(tereftalato de etileno), a resinas à base de poli(tereftalato de etileno) e ao uso das referidas resinas.

Uma forma muito eficiente de promover mudanças nas propriedades finais dos materiais e aumentar o número de possíveis aplicações é realizar a modificação da arquitetura macromolecular. Essas modificações podem ser feitas através do uso de comonômeros (Li et al, 2005). Por exemplo, a utilização de comonômeros multifuncionais pode levar à formação de polímeros ramificados. Essas ramificações podem promover mudanças

extraordinárias das características reológicas, do comportamento cristalino e das demais propriedades de processamento (Yin et al, 2007; Hess et al, 1999; Li et al, 2005). Os polímeros ramificados apresentam diferença nas propriedades em que o emaranhamento entre as cadeias é um fator deter-
5 minante, quando comparados com os seus lineares análogos, uma vez que as cadeias de polímeros ramificados apresentam uma menor mobilidade que as cadeias de polímeros lineares (Mckee et al, 2005).

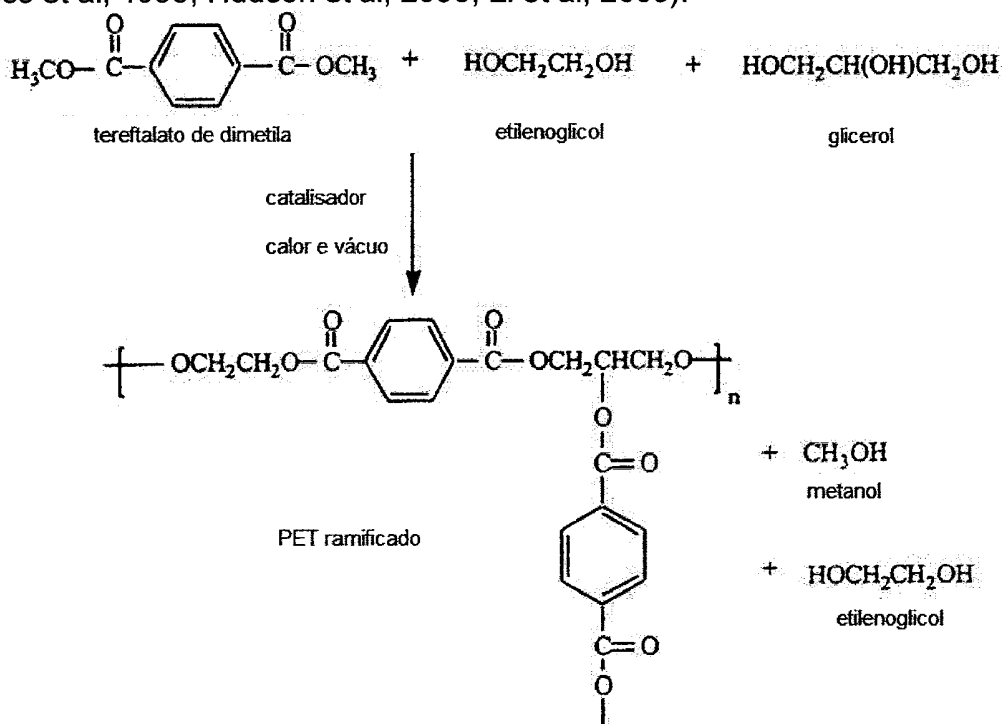
O aumento do teor de ramificações dificulta a interação entre as cadeias poliméricas, mostrando como pode ser complexo o efeito da pre-
10 sença dos comonômeros sobre as propriedades finais dos polímeros. O aumento do número de ramificações não é a única mudança que ocorre com a adição do comonômero multifuncional, pois o surgimento das ramificações pode provocar aumento expressivo na massa molar.

A presença de ramificações apresenta efeitos sobre as proprie-
15 dades térmicas dos polímeros. Nesse sentido, a temperatura de fusão dos materiais ramificados apresenta a tendência de diminuir com o aumento das ramificações, uma vez que, como mencionado acima, há uma menor interação entre as cadeias, devido ao impedimento estérico oriundo das ramificações, o que facilita a fusão. Entretanto, o resultado contrário também poderia
20 ser esperado, uma vez que o aumento das ramificações provoca aumento também na massa molar, que exerce efeito contrário sobre essa propriedade (Hudson et al, 2000). Em polímeros amorfos, a temperatura de transição ví-
trea (T_g) tende a diminuir com o aumento do teor de ramificações, devido ao maior volume livre criado pelas irregularidades em volta das ramificações
25 (Hudson et al, 2000). Já a temperatura de cristalização (T_c) pode ser afetada de duas formas, como exposto a seguir.

A presença das ramificações provoca dois efeitos distintos sobre a cristalização: i) as ramificações reduzem a taxa de nucleação e a densida-
de de nucleação, o que diminui a taxa de cristalização, pois é necessário
30 tempo mais longo para excluir os pontos de ramificações dos núcleos; e ii) as ramificações também resultam em aumento do volume livre, o que favorece a cristalização devido à maior liberdade de movimento das cadeias po-

liméricas (Li et al, 2005).

Neste contexto, o glicerol e seus derivados, se apresentam como comonômeros multifuncionais promissores. Entretanto, como mencionado anteriormente, na literatura aberta, poucos trabalhos estudam a utilização do glicerol como agente modificador do PET. Nesses trabalhos o glicerol é utilizado como aditivo, em média abaixo de 1,5%, em peso, atuando como agente ramificante e/ou reticulante. A inserção do glicerol no meio reacional promove o surgimento de ramificações na cadeia polimérica, como mostrado no Esquema (1). Essas ramificações são responsáveis por mudanças importantes nas propriedades finais do PET (Rosu et al, 1999; Yin et al, 2007; Hess et al, 1999; Hudson et al, 2000, Li et al, 2005).



Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo para produção de resinas à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) que compreende uma etapa de esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico na presença de etilenoglicol, na qual o ácido 2,5-furanodicarboxílico sólido é adicionado ao etilenoglicol, para permitir a formação de uma suspensão sólido-líquido estável. Preferencialmente a etapa de esterificação é realizada na presença de glicerol, seus derivados ou de suas misturas. Opcionalmente o processo da

presente invenção compreende uma etapa de esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico na presença de etilenoglicol, seguida de uma etapa de transesterificação.

- 5 A presente invenção também se refere a resinas à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) assim obtidas, bem como ao uso das referidas resinas na fabricação de filmes, embalagens, fibras e peças extrudadas.

Breve Descrição das Figuras

- 10 Figura 1 - Esquema da unidade experimental utilizada para realizar as reações de esterificação.

Figura 2 - Esquema da unidade experimental utilizada para realizar as reações de esterificação-transesterificação.

Figura 3 - Espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da amostra obtida por esterificação a refluxo total.

- 15 Figura 4 - Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da amostra obtida por esterificação a refluxo total.

Figura 5 - Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da amostra obtida por esterificação com retirada de subprodutos.

- 20 Figura 6 - Análise Termogravimétrica (TGA) da amostra obtida por esterificação a refluxo total.

Figura 7 - Análise Termogravimétrica (TGA) da amostra obtida por esterificação com retirada de subprodutos.

- 25 Figura 8 - Curva comparativa de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) das amostras obtidas por esterificação a refluxo total e com retirada de subprodutos.

Figura 9 - Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da amostra obtida por transesterificação à pressão atmosférica.

Figura 10 - Análise Termogravimétrica (TGA) da amostra obtida por transesterificação à pressão atmosférica.

- 30 Figura 11 - Curva de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) da amostra obtida por transesterificação à pressão atmosférica.

Figura 12 - Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da amostra

obtida por esterificação direta.

Figura 13 - Análise Termogravimétrica (TGA) da amostra obtida por esterificação direta.

Figura 14 - Difratoograma de RaiosX (DRX) da amostra de PEF obtida por esterificação direta.

Figura 15 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de PEF obtida por esterificação.

Figura 16 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de PEF obtida por esterificação.

Figura 17 - Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de PEF obtida por esterificação.

Figura 18 - Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da amostra de PEF obtida por esterificação-transesetirificação.

Figura 19 - Análise Termogravimétrica (TGA) da amostra de PEF obtida por esterificação-transesetirificação.

Figura 20 - Difratoograma de RaiosX (DRX) da amostra de PEF obtida por esterificação-transesetirificação.

Figura 21 - Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da amostra de PEF com incorporação de 1,2-propanodiol obtida por esterificação.

Figura 22 - Análise Termogravimétrica (TGA) da amostra de PEF com incorporação de 1,2-propanodiol obtida por esterificação.

Figura 23 - Difratoogramas de RaiosX (DRX) da amostra de PEF com incorporação de 1,2-propanodiol obtida por esterificação.

Figura 24 - Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da amostra de PEF com incorporação de 1,2-propanodiol obtida por esterificação-transesetirificação.

Figura 25 - Análise Termogravimétrica (TGA) da amostra de PEF com incorporação de 1,2-propanodiol obtida por esterificação-transesetirificação.

Figura 26 - Difratoograma de RaiosX (DRX) da amostra de PEF com incorporação de 1,2-propanodiol obtida por esterificação-transesetirificação.

Descrição Detalhada da Invenção

O processo da presente invenção em suas diferentes concreti-

zações é caracterizado pela utilização de monômeros obtidos por rotas químicas sustentáveis, para a produção de resinas à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno).

A presente invenção refere-se a um processo de produção de resinas à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) que compreende a esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) na presença de etilenoglicol, sendo que o FDCA é adicionado em estado sólido ao etilenoglicol. Em uma rota alternativa, o processo da invenção compreende a esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico na presença de etilenoglicol como acima descrito, seguida da transesterificação do diéster obtido.

O processo da presente invenção é caracterizado ainda pela reação em lama ao longo de uma ou mais etapas de polimerização, em regime de operação contínuo, semi-batelada ou batelada, sem perda de generalidade.

De acordo com o processo da presente invenção para produção de resinas à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) a esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico é realizada na presença do etilenoglicol, com consequente liberação de água como subproduto reacional. Este processo foi desenvolvido de maneira que a adição do reagente sólido (FDCA) ao etilenoglicol permite um resultado mais eficiente, pois evita a formação e/ou adição de líquidos durante o processo, o que acarretaria na necessidade de sua retirada do produto final.

De forma usual a esterificação é conduzida em uma faixa de temperaturas de 120°C a 300°C, mais preferencialmente entre 170°C e 230°C, que pode ser mantida constante ou, preferencialmente, variável e crescente, para aumentar a velocidade da reação. A reação também é preferencialmente conduzida em uma faixa de pressão de 50,66 KPa a 506,63 KPa (0,5 atm a 5 atm), mais preferencialmente na faixa de 101,33 KPa a 151,99 KPa (1 atm a 1,5 atm). Quando o processo da invenção compreende apenas a etapa de esterificação, a mistura reacional inicial contém uma mistura de ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol com razões molares de OH:COOH que variam de 1:1 a 4:1, mais preferencialmente na faixa de

1:1 a 2:1. A razão molar $10\text{H}:1\text{COOH}$ final pode ser obtida por uma adição única ou ainda por uma adição em etapas do FDCA ao etilenoglicol, sendo esta última preferencial, pois como a quantidade de reagente sólido a ser adicionada é grande, adiciona-se o FDCA, em etapas, ao etilenoglicol, de maneira a tornar possível a formação de uma dispersão sólido-líquido estável, viabilizando a operação industrial do processo.

Foi verificado que o processo da presente invenção torna o uso de catalisadores e de solventes desnecessário. Opcionalmente, com o objetivo de acelerar a reação e/ou reduzir a temperatura de reação, podem ser utilizados catalisadores numa faixa de concentração que varia de 0,01 a 1%, em massa, mais preferencialmente de 0,05 a 0,2%, em massa. Catalisadores possíveis são sais e óxidos metálicos, compostos organometálicos como estanho, chumbo, titânio, antimônio dentre outros. Opcionalmente, a reação pode ser conduzida na presença de um gás inerte, preferencialmente o nitrogênio, para facilitar a remoção de água obtida como subproduto de reação. O grau de avanço da reação pode ser monitorado com auxílio da quantidade de condensado removido do reator. Porém o processo da invenção pode ser realizado apropriadamente sem a presença dos referidos catalisadores.

Em uma concretização preferida da invenção, o processo de produção de resinas à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) compreende duas etapas: a esterificação do FDCA na presença do etilenoglicol, como acima descrita, com consequente liberação de água como subproduto reacional, seguida de uma etapa de transesterificação catalisada do diéster obtido, sob pressão reduzida.

Quando o processo compreende esta etapa adicional de transesterificação, diferentemente da concretização em que apenas uma etapa de esterificação é realizada, as proporções molares $\text{OH}:\text{COOH}$ utilizadas na mistura reacional variam de 5:1 a 1,5:1, mais preferencialmente de 4:1 a 2:1.

A etapa de transesterificação corresponde à politransesterificação do diéster obtido na etapa de esterificação. Esta etapa adicional é usualmente conduzida na sequência da etapa de esterificação, mas não neces-

sariamente precisa ser conduzida em um reator distinto, nem com a adição de novos reagentes. De forma usual a transesterificação é conduzida em uma faixa de temperaturas de 180°C a 300°C, mais preferencialmente entre 190°C e 240°C, que pode ser mantida constante ou, preferencialmente, variável e crescente, para aumentar a velocidade da reação. A reação é conduzida em uma faixa de pressão de 0 KPa a 101,33 KPa (0 atm a 1 atm), mais preferencialmente na faixa de 1,01 KPa a 10,13 KPa (0,01 atm a 0,1 atm), para eficiente remoção de voláteis. Os catalisadores podem ser adicionados à mistura reacional, em uma faixa de concentração que varia de 0 a 1%, em massa, mais preferencialmente de 0,02 a 0,2%, em massa. Catalisadores à base de óxidos ou sais orgânicos de manganês, estanho, zinco, antimônio, dentre outros, podem ser usados, mais preferencialmente o óxido de antimônio ou o glicolato de antimônio. Nesse caso, pode-se adicionar uma quantidade estequiométrica de um ácido forte, preferencialmente ácido fosfórico, para inativar o catalisador da etapa de esterificação, caso tenha-se optado pelo uso do mesmo. Opcionalmente, a reação pode ser conduzida na presença de um gás inerte, preferencialmente o nitrogênio, para facilitar a remoção dos compostos voláteis resultantes da reação. Novamente, o grau de avanço da reação pode ser monitorado com auxílio da quantidade de condensado removido do reator.

Como uma concretização preferencial da presente invenção, as resinas obtidas por qualquer um dos processos anteriores podem passar por uma segunda etapa adicional de resfriamento, solidificação, pulverização e peletização. O material sólido resultante pode ser tratado como produto final ou ainda, ser submetido a uma terceira etapa adicional de polimerização em estado sólido. De forma usual a polimerização em estado sólido é conduzida em uma faixa de temperaturas de 80°C a 210°C, mais preferencialmente entre 150°C e 190°C e sempre abaixo da temperatura de fusão do material produzido. A temperatura pode ser mantida constante ou preferencialmente variável e crescente, para aumentar a velocidade da reação. Opcionalmente, a reação pode ser conduzida na presença de um gás inerte, preferencialmente o nitrogênio, para facilitar a remoção dos compostos voláteis resultan-

tes da reação. Na ausência do gás inerte, a reação deve ser conduzida em uma faixa de pressão de 0 KPa a 101,33 KPa (0 atm a 1 atm), mais preferencialmente na faixa de 1,01 KPa a 10,13 KPa (0,01 atm a 0,1 atm), para eficiente remoção de voláteis. Na presença do gás inerte, a reação é conduzida em uma faixa de pressão de 10,13 KPa a 506,63 KPa (0,1 atm a 5 atm), mais preferencialmente na faixa de 101,33 KPa a 151,99 KPa (1 atm a 1,5 atm), para eficiente remoção de voláteis. O período de tempo para realização da etapa de polimerização não é determinante da invenção e dependerá dos objetivos específicos relacionados com o produto final a ser obtido.

10 Como uma concretização preferencial da presente invenção, ao longo das etapas de esterificação e transesterificação acima descritos, podem ser utilizados glicerol e/ou derivados do glicerol como fontes de hidroxila alternativas para a polimerização do PEF, substituindo em parte o etilenglicol usado na formulação tradicional da resina. Entendem-se como derivados do glicerol aqueles compostos que podem ser obtidos por transformações químicas diretas do glicerol através da reação com outros compostos oriundos de rotas sustentáveis de produção. Como exemplos, podem ser citadas rotas de transformação do glicerol por desidratação, hidrogenólise e esterificação na presença de água, hidrogênio ou ácidos orgânicos oriundos de atividades sustentáveis, como o ácido acrílico, o ácido acético, o ácido láctico e outros derivados homólogos de maior massa molar. Por exemplo, enquadram-se nessa família de compostos o 1,2-propanodiol ou isopropileno glicol (IPG), que pode ser obtido diretamente do glicerol por hidrogenólise (Dasari et al, 2005), e o 3-oxialil-1,2-propanodiol, que pode ser obtido da esterificação do glicerol na presença do ácido propenóico (ácido acrílico), que também pode ser produzido por rotas sustentáveis. Outros exemplos similares incluem o 1,2-butanodiol, o 1,2-pentanodiol, o 1,2-hexanodiol e demais dióis homólogos de maior massa molar, o 1-ol-2-metilol-propano, o 1-ol-2-metilol-butano, o 1-ol-2-metilol-pentano e demais dióis homólogos de maior massa molar, o 2-oxialil-1,3-propanodiol, o 3-oxiacetil-1,2-propanodiol, o 2-oxiacetil-1,3-propanodiol, e demais ésteres resultantes da reação parcial de um ácido orgânico com o glicerol.

O uso do glicerol e seus derivados em resinas à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) promove, simultaneamente, o aumento da massa molar e da transparência (redução da cristalinidade) do material final. E foi agora verificado que ele pode ser incorporado em um processo de esterificação tal como o descrito para a presente invenção sem a necessidade de de adição de um catalisador.

A presente invenção refere-se também a resinas à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) obtidas pelo processo da presente invenção. Quando glicerol e/ou seus derivados é utilizado, a quantidade desses componentes que pode estar presente na resina varia de 0,1 a 100%, mais preferencialmente entre 10 a 25%. As resinas de acordo com a presente invenção apresentam um grau de cristalinidade na faixa de 0 a 50%, uma temperatura característica de fusão na faixa de 50 a 270°C e ainda são transparentes à luz visível.

A diferença entre as resinas da presente invenção e aquelas do estado da técnica, não reside única e exclusivamente em seu processo de obtenção, como, também, na estrutura final do copolímero. Não existem anterioridades no estado da técnica que descrevem o uso de glicerol e seus derivados como comonômeros modificadores da estrutura molecular do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno). Esses derivados inserem grupamentos laterais na cadeia do PEF, reduzindo a cristalinidade e aumentando a transparência do produto final.

Em face de todo o exposto acima, conclui-se que a presente invenção supera os problemas do estado da técnica, através de rotas sustentáveis, uma vez que:

- utiliza o FDCA como monômero para a produção do PEF;
- dispensa o uso de monômeros em excesso;
- em sua rota contendo a etapa de transesterificação, não há utilização de um excesso considerável de etilenoglicol;
- a etapa de esterificação pode ser realizada eficientemente na ausência de catalisadores, seja para a produção de polímeros, ou copolímeros baseados no poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), e em tempos de

reação compatíveis com os tempos de reação de interesse industrial, resultando em polímeros com altas massas molares;

- dispensa o uso de qualquer solvente;

- não há a formação de nenhum composto tóxico como subpro-

5 duto de reação;

- propõe ainda um mecanismo de obtenção do PEF sem que haja a necessidade de purificação do produto obtido, o que representa um ganho operacional expressivo, além de aumentar o caráter ecologicamente correto do processo produtivo, principalmente ao se considerar a grande toxicidade de um solvente orgânico como o hexafluorisopropanol e, em menor escala, o metanol; e

10

- dispensa a etapa prévia de produção do diéster a ser utilizado como monômero para a produção do polímero.

EXEMPLOS

15 As reações realizadas segundo o primeiro procedimento proposto, ou seja, via de esterificação, foram conduzidas em uma unidade constituída por um reator de vidro, com capacidade de 1L, que se encontrava imerso em um banho térmico operando com fluido de silicone. A tampa do reator apresentava uma entrada acoplada a uma linha de alimentação de nitrogênio, uma entrada para adição de reagentes e uma saída acoplada a uma

20 coluna de separação. Por sua vez, a coluna estava conectada a um condensador que tinha sua saída ligada a um coletor. A homogeneização do meio reacional era obtida por meio de um impelidor tipo âncora.

A temperatura do banho foi controlada por meio de uma placa de aquecimento microprocessada da fabricante IKA, que contava com um termopar imerso no fluido de silicone, para aquisição da temperatura.

25

O fluxo de nitrogênio teve por objetivo manter a atmosfera inerte, além de exercer o papel de carreador de água, subproduto resultante da reação.

30 Uma vez que a temperatura do banho podia ultrapassar a temperatura de ebulição dos monômeros, a coluna de separação foi mantida a 120°C, com auxílio de um segundo banho térmico. Dessa forma, os monô-

meros eram refluxados ao sistema, ao passo que a água ascendia a coluna, era condensada e então coletada. Um esquema ilustrativo da unidade experimental pode ser visualizado na Figura 1.

As reações realizadas de acordo com o segundo processo proposto, ou seja, via esterificação com posterior transesterificação, foram conduzidas em uma unidade contendo um balão de duas bocas de fundo redondo com capacidade de 50mL que se encontrava imerso em um banho térmico operando com fluido de silicone, com uma das bocas conectada a uma coluna de separação, que por sua vez era acoplada a um condensador. À segunda boca foi conectada uma linha de nitrogênio e a homogeneização do meio reacional foi obtida por meio de agitação magnética.

A temperatura do banho foi controlada por meio de uma placa de aquecimento microprocessada da fabricante IKA que contava com um termopar imerso no fluido de silicone para aquisição da temperatura.

O fluxo de nitrogênio teve por objetivo manter a atmosfera inerte, além de exercer o papel de carreador de água, subproduto resultante da etapa de esterificação, do excesso de monômeros presentes no meio reacional, e de voláteis formados como subprodutos da etapa de transesterificação.

A fim de promover a maior remoção de monômeros e voláteis, a unidade contava com um sistema de vácuo. Ao final do condensador foi acoplado um divisor de fluxo em forma de "T". À sua saída inferior era ligado o coletor, enquanto à sua saída superior era conectada uma bomba de vácuo da marca Edwards. A pressão do sistema era monitorada através de um manômetro instalado no topo da coluna de separação. Um esquema ilustrativo da unidade experimental pode ser visualizado na Figura 2.

As polimerizações em estado sólido foram conduzidas em estufa a vácuo, mantida na temperatura desejada e controlada de reação. O material polimérico obtido era triturado e espalhado sobre uma bandeja de alumínio, que era então inserida na estufa e mantida na temperatura de reação pelo período desejado. Após o período de reação, o material polimérico era removido, esfriado e submetido às análises.

Os materiais poliméricos obtidos em cada experimento foram submetidos a diversas técnicas, com o objetivo de caracterizar as resinas obtidas e identificar os efeitos causados pelo uso dos comonômeros nas distribuições de massa molar, na composição e nas características térmicas do produto final.

Os materiais obtidos nas reações foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com o objetivo de verificar a composição química das cadeias e confirmar a incorporação dos comonômeros nos produtos finais. Nas análises, foi utilizado um espectrômetro com transformada de Fourier da marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700. As análises foram realizadas em condições ambientes em amostras de prensadas na forma de pastilhas, usando 128 varreduras e resolução 4 em modo de transmitância na faixa de número de onda de 500-4000 cm^{-1} .

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas com o objetivo de determinar as características térmicas dos polímeros produzidos. As análises foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer, modelo DSC-7. Para a realização das análises, as amostras foram pulverizadas e analisadas em cadinhos de alumínio fechados. Como referência, utilizou-se um cadinho de alumínio vazio. Os termogramas foram obtidos do segundo ciclo de aquecimento e resfriamento na faixa de temperatura de 0-260°C, usando uma taxa de resfriamento e aquecimento constante de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio. O primeiro ciclo de aquecimento teve como objetivo padronizar a história térmica das amostras.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas com o objetivo de estudar a degradação térmica dos materiais poliméricos obtidos, em função da temperatura. Para isso, mede-se a variação de massa de uma amostra em função do aumento continuado da temperatura do meio a que a amostra está sujeita. A perda de massa está relacionada à eliminação de produtos voláteis originados do processo de degradação térmica (Lucas et al, 2001). Para conduzir as análises de TGA, foi utilizado um equipamento Perkin-Elmer, modelo TGA-7. As amostras foram submetidas a valores cres-

centes de temperatura, na faixa de 50°C até 900°C, a uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min e sob atmosfera inerte de nitrogênio.

A técnica de DR-X foi utilizada para medir o grau de cristalinidade dos polímeros produzidos. Essa técnica analisa o espalhamento coerente da radiação de RaiosX por estruturas organizadas, permitindo realizar estudos morfológicos e determinar a estrutura cristalina dos materiais (Bauhardt Neto, 2004). A determinação da cristalinidade é possível através da relação entre as áreas dos picos cristalinos e a área total do difratograma, como mostrado na Equação (1). Para realizar a decomposição dos difratogramas, foi utilizado o programa Fityk. As análises foram feitas utilizando o polímero na forma de pó em um equipamento da marca Rigaku, modelo Miniflex, com anodo de Cu. O ângulo de difração foi variado de 2° a 80°, mudando 0,05° a cada segundo.

$$X_c(\%) = \frac{\text{Área} \cdot \text{dos} \cdot \text{picos} \cdot \text{cristalinos}}{\text{Área} \cdot \text{total} \cdot \text{do} \cdot \text{difratograma}} \quad (1)$$

A morfologia dos materiais foi caracterizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Fei Company, modelo Quanta 200, com tensão máxima de 30 kV, alto vácuo e elétrons secundários) e por um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG-MEV) (Fei Company, modelo Quanta 400, com tensão máxima de 30 kV, alto vácuo e elétrons secundários). As fotomicrografias foram processadas em um analisador de imagens (Fei Company) e as amostras foram metalizadas com ouro.

As análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) foram realizadas em um cromatógrafo de permeação em gel da marca Viscotek, modelo: VE 2001 GPC SOLVENT/SAMPLE MODULE, com um detector refratométrico Viscotek, modelo: VE 3580 e com um conjunto de quatro colunas (marca Phenogel) em fase estacionária de poli(estireno-divinilbenzeno) com tamanho de partícula 5µ e porosidade 102, 104, 105 e 106Å. A fase móvel usada foi o tetra-hidrofurano (THF), obtido da Tedia Brasil com no mínimo 99,8% de pureza. Durante a análise, a vazão da fase móvel foi mantida constante em 1.0mL/min e sob temperatura de 40°C. O sinal da CDPM foi

obtido através de um detector de índice de refração (modelo RI 2000F), sendo a aquisição e tratamento dos dados realizados pelo programa EZChrom®. Uma curva de calibração foi construída a partir de padrões de poli(metacrilato de metila) (PMMA) fornecidos pela American Polymer Standards com pesos moleculares na faixa de 10^2 a 2.2×10^6 Da.

Exemplo 1

As reações foram conduzidas via esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) com etilenoglicol (EG). O etilenoglicol foi adicionado ao reator que já se encontrava imerso no banho térmico e, em seguida, iniciou-se o aquecimento do banho entre 200 e 230°C. Adicionou-se o ácido 2,5-furanodicarboxílico a fim de se atingir a razão molar de 2EG:1FDCA, marcando o início da reação. Um dos sistemas foi mantido a refluxo total, enquanto que no outro houve a retirada de subprodutos por arraste em nitrogênio.

O fim das reações foi marcado pela mudança de aspecto do meio reacional, passando de uma suspensão branca e opaca, para uma solução homogênea amarelada translúcida. Os produtos obtidos foram, então, resfriados à temperatura ambiente e foram separadas amostras para caracterização.

O espectro obtido por FTIR para o produto da reação a refluxo total pode ser visualizado na Figura 3. Pode-se perceber o surgimento de um pico aproximadamente em 1740 cm^{-1} , característico de um grupamento éster, confirmando que houve reação.

Analisando-se o DSC do produto da reação a refluxo total, visualizado na Figura 4, percebe-se a presença de uma temperatura de transição vítrea (T_g) de 59,73°C e uma temperatura de fusão (T_m) de 190,57°C. O DSC do produto da reação com remoção de subprodutos, visualizado na Figura 5, demonstra a presença de uma temperatura de transição vítrea (T_g) de 54,48°C e uma temperatura de fusão (T_m) de 181,87°C. Os compostos sintetizados apresentam temperaturas de fusão bem inferiores à T_m do FDCA ($T_m > 300^\circ\text{C}$), confirmando a reação.

Analisando-se as curvas de TGA, apresentadas na Figura 6 e na

Figura 7, percebe-se que a perda de massa ocorre desde o início do ciclo de aquecimento.

A figura 8 demonstra uma comparação entre o GPC para ambas as reações. Percebe-se o deslocamento das curvas em relação ao padrão de FDCA, indicando o surgimento de compostos com massas molares ligeiramente maiores em ambas as reações. Entretanto, nota-se que a reação a refluxo total apresentou menor formação de produtos e com massas molares menores, indicando que a reação avança menos quando não há retirada dos subprodutos de reação, sendo, então, indispensável sua remoção. Tal resultado já era esperado, uma vez que a reação de esterificação é uma reação reversível.

Exemplo 2

A reação foi conduzida via esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) com etilenoglicol (EG) seguida da transesterificação do produto obtido. O banho térmico foi preaquecido até 240°C. Em seguida, o etilenoglicol e o ácido 2,5-furanodicarboxílico foram adicionados sob razão molar de 4EG:1FDCA, primeiramente adicionando-se o etilenoglicol e em seguida o FDCA. O balão foi, então, imerso no banho, marcando o início da etapa de esterificação. Assim que houve a mudança de aspecto do meio reacional, passando de uma suspensão branca e opaca, para uma solução homogênea, amarelada e translúcida, houve uma nova adição de FDCA, de forma a levar a razão molar inicial dos monômeros para 2EG:1FDCA. Ao longo de toda esta etapa, o fluxo de nitrogênio garantia a retirada da água obtida como subproduto reacional. O fim desta etapa foi marcado, novamente, pela mesma mudança de aspecto do meio reacional.

Para dar início à etapa de transesterificação, uma solução a 2% p/p de óxido de antimônio em etilenoglicol foi adicionada ao meio, de forma que a razão mássica Sb/FDCA fosse igual a 0,00026. O fluxo de nitrogênio foi mantido de forma a carrear o EG obtido como subproduto. O término desta etapa e, conseqüentemente, da reação, ocorreu quando a viscosidade do meio se tornou tão alta que impediu a sua homogeneização. O produto da reação foi, então, resfriado à temperatura ambiente e foram separadas a-

mostras para posterior caracterização.

Analisando-se o DSC do produto da reação, visualizado na Figura 9, percebe-se a presença de uma Tg 64,88°C e uma temperatura de fusão de 193,70°C.

- 5 Analisando-se a curva de TGA, apresentada na Figura 10, percebe-se que a perda de massa ocorre, mesmo que discretamente, desde o início do ciclo de aquecimento.

10 A curva de GPC, apresentada na Figura 11, representa apenas os compostos de massas molares mais baixas, uma vez que parte da amostra a ser analisada não foi solúvel em nenhum dos solventes testados (THF e HFIP). Mesmo assim, é possível perceber que a curva apresenta-se bem-ampla, indicando a coexistência de compostos de diferentes massas molares.

- 15 Percebe-se, então, que a operação à pressão reduzida na etapa de transesterificação é indispensável para que ocorra a remoção do EG gerado como subproduto de forma eficiente e, conseqüentemente, para que compostos de mais alta massa molar sejam obtidos.

Exemplo 3: Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) - PEF - via esterificação direta

- 20 A reação foi conduzida via esterificação direta do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) com etilenoglicol (EG). O etilenoglicol foi adicionado ao reator (o qual já se encontrava imerso no banho térmico) e, em seguida, iniciou-se o aquecimento do banho até a temperatura de 190°C. Ao se atingir tal temperatura adicionou-se o ácido 2,5-furanodicarboxílico a fim
25 de se atingir a razão molar de 2EG:1FDCA, marcando o início da reação. Assim que o meio tornou-se mais fluido, dado o avanço da reação, adicionou-se mais ácido 2,5-furanodicarboxílico, até que a razão molar dos reagentes chegasse a 1EG:1FDCA.

- 30 Ao longo de toda a reação, a água obtida como subproduto, foi constantemente removida do meio reacional com o auxílio de um fluxo constante de nitrogênio. Conforme a reação avançou e os efeitos viscosos tornaram-se mais pronunciados, impedindo a homogeneização do meio reacional

e dificultando a saída da água, a temperatura do banho térmico foi aumentada, em degraus de 10°C, até que se atingisse 210°C.

O fim da reação foi determinado quando a viscosidade do meio reacional impediu sua homogeneização, mesmo operando a 210°C. O produto da reação foi então resfriado à temperatura ambiente e foram separadas amostras para posterior caracterização.

Analizando-se o DSC do produto da reação, visualizado na Figura 12, percebe-se a presença de uma Tg 60,77°C e uma temperatura de fusão de 188,93°C.

Analizando-se a curva de TGA, apresentada na Figura 13, percebe-se que o produto apresenta-se estável termicamente até 300°C.

A figura 14 mostra o difratograma de DRX obtido. As curvas obtidas são típicas de polímeros semicristalinos, apresentando picos relacionados às regiões cristalinas e halos largos relacionados às regiões amorfas.

Imagens da microscopia eletrônica de varredura são expostas na Figura 15, na Figura 16 e Figura 17. Percebe-se que o material apresenta-se de forma bastante cristalina, sendo constituído por camadas nanométricas sobrepostas como em um "mil-folhas". Pode-se notar também que o material não apresenta regiões contendo monômero FDCA não reagido.

A curva de GPC não pôde ser obtida, uma vez que o produto da reação não se apresentou solúvel em nenhum dos solventes testados (THF e HFIP), o que indica que o polímero apresenta altas massas molares.

Exemplo 4: Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) - PEF - via transesterificação

A reação foi conduzida via esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) com etilenoglicol (EG) seguida da transesterificação do produto obtido. O banho térmico foi preaquecido até 190°C, em seguida, o etilenoglicol e o ácido 2,5-furanodicarboxílico foram adicionados sob razão molar de 4EG:1FDCA, primeiramente adicionando-se o etilenoglicol e, em seguida, o FDCA. O balão foi, então, imerso no banho, marcando o início da etapa de esterificação. Ao longo de toda esta etapa, o fluxo de nitrogênio garantia a retirada da água obtida como subproduto reacional. O fim

desta etapa foi marcado pela mudança de aspecto do meio reacional, passando de uma suspensão branca e opaca, para uma solução homogênea, amarelada e translúcida.

Para dar início à etapa de transesterificação, uma solução a 2% p/p de óxido de antimônio em etilenoglicol foi adicionada ao meio, de forma que a razão mássica Sb/FDCA fosse igual a 0,00026. Em seguida, a pressão foi reduzida gradualmente até atingir, aproximadamente, -0,10 MPa (-755 mmHg). A redução gradual de pressão teve por objetivo garantir a remoção do excesso de etilenoglicol do meio, mas sem que houvesse o arraste de oligômeros. O término desta etapa e, conseqüentemente, da reação, ocorreu quando a viscosidade do meio se tornou tão alta que impediu a sua homogeneização. O produto da reação foi, então, resfriado à temperatura ambiente e foram separadas amostras para posterior caracterização.

Analisando-se o DSC do produto da reação, visualizado na Figura 18, percebe-se a presença de uma Tg 50°C e uma temperatura de fusão de 184,23°C.

Analisando-se a curva de TGA, apresentada na Figura 19, percebe-se que o produto apresenta-se estável termicamente até 300°C.

A figura 20 mostra o difratograma de DRX obtido. As curvas obtidas são típicas de polímeros semicristalinos, apresentando picos relacionados às regiões cristalinas e halos largos relacionados às regiões amorfas.

A curva de GPC não pôde ser obtida, uma vez que o produto da reação não se apresentou solúvel em nenhum dos solventes testados (THF e HFIP), o que indica altas massas molares.

Exemplo 5: Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno-co-isopropileno) - via esterificação direta

A reação foi novamente conduzida via esterificação direta do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) com etilenoglicol (EG) e 1,2-propanodiol (IPG). O etilenoglicol e o 1,2-propanodiol foram adicionados ao reator (o qual já se encontrava imerso no banho térmico) e, em seguida, iniciou-se o aquecimento do banho até a temperatura de 190°C. Ao se atingir tal temperatura adicionou-se o ácido 2,5-furanodicarboxílico a fim de se atingir a razão molar

de 4(50%EG:50%IPG):1FDCA, marcando o início da reação. Assim que o meio tornou-se mais fluido, dado o avanço da reação, adicionou-se mais ácido 2,5-furanodicarboxílico, até que a razão molar dos reagentes chegasse a 2(50%EG:50%IPG):1FDCA.

5 Ao longo de toda a reação, a água obtida como subproduto foi constantemente removida do meio reacional, com o auxílio de um fluxo constante de nitrogênio. Conforme a reação avançou e os efeitos viscosos tornaram-se mais pronunciados, impedindo a homogeneização do meio reacional e dificultando a saída da água, a temperatura do banho térmico foi
10 aumentada, em degraus de 10°C, até que se atingisse 210°C.

O fim da reação foi determinado quando a viscosidade do meio reacional impediu sua homogeneização, mesmo operando a 210°C. O produto da reação foi então resfriado à temperatura ambiente e foram separadas amostras para posterior caracterização.

15 Analisando-se o DSC do produto da reação, visualizado na Figura 21, percebe-se a presença de uma Tg 59,22°C e uma temperatura de fusão de 248,53°C.

Analisando-se a curva de TGA, apresentada na Figura 22, percebe-se que o produto apresenta-se estável termicamente até 300°C.

20 A figura 23 mostra o difratograma de DRX obtido. As curvas obtidas são típicas de polímeros semicristalinos, apresentando picos relacionados às regiões cristalinas e halos largos relacionados às regiões amorfas.

A curva de GPC não pode ser obtida, uma vez que o produto da reação não se apresentou solúvel em nenhum dos solventes testados (THF
25 e HFIP), indicando altas massas molares.

Exemplo 6: Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno-co-isopropileno) - via transesterificação

A reação foi conduzida via esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) com etilenoglicol (EG) e 1,2-propanodiol (IPG),
30 seguida da transesterificação do produto obtido. O banho térmico foi preaquecido até 190°C, em seguida, o etilenoglicol, o 1,2-propanodiol e o ácido 2,5-furanodicarboxílico foram adicionados sob razão molar de

4(50%EG:50%IPG):1FDCA, primeiramente adicionando-se o etilenoglicol e o 1,2-propanodiol e, em seguida, o FDCA até a proporção molar desejada. O balão foi, então, imerso no banho, marcando o início da etapa de esterificação. Ao longo de toda esta etapa, o fluxo de nitrogênio garantia a retirada da
5 água obtida como subproduto reacional. O fim desta etapa foi marcado pela mudança de aspecto do meio reacional, passando de uma suspensão branca e opaca, para uma solução homogênea, amarelada e translúcida.

Para dar início à etapa de transesterificação, uma solução a 2% p/p de óxido de antimônio em etilenoglicol foi adicionada ao meio, de forma
10 que a razão mássica Sb/FDCA fosse igual a 0,00026. Em seguida, a pressão foi reduzida gradualmente até atingir, aproximadamente, -0,10 MPa (-755 mmHg). A redução gradual de pressão teve por objetivo garantir a remoção do excesso de etilenoglicol do meio, mas sem que houvesse o arraste de oligômeros. O término desta etapa e, conseqüentemente, da reação,
15 ocorreu quando a viscosidade do meio se tornou tão alta que impediu a sua homogeneização. O produto da reação foi, então, resfriado à temperatura ambiente e foram separadas amostras para posterior caracterização.

Analisando-se o DSC do produto da reação, visualizado na Figura 24, percebe-se a presença de uma Tg 58,49°C e uma temperatura de fusão acima de 260°C.
20

Analisando-se a curva de TGA, apresentada na Figura 25, percebe-se que o produto apresenta-se estável termicamente até 300°C.

A figura 26 mostra o difratograma de DRX obtido. As curvas obtidas são típicas de polímeros semicristalinos, apresentando picos relacionados às regiões cristalinas e halos largos relacionados às regiões amorfas.
25

A curva de GPC não pôde ser obtida, uma vez que o produto da reação não se apresentou solúvel em nenhum dos solventes testados (THF e HFIP), o que indica altas massas molares.

Exemplo 7: Comparação das propriedades apresentadas pelos polímeros sintetizados
30

Análises de DSC dos produtos finais obtidos mostraram que a incorporação do comonômero na cadeia polimérica provocou mudanças nas

- temperaturas características das transições térmicas. A Tabela 1 mostra que as temperaturas de fusão aumentam com a incorporação do 1,2-propanodiol. Esse comportamento demonstra que o efeito do aumento de massa molar sobre a temperatura de fusão foi preponderante frente ao impedimento espacial gerado com a inserção das ramificações.

Tabela 1: Propriedades térmicas das amostras, obtidas através de análises de DSC.

| Amostra | T _m (°C) |
|---------------------------------|---------------------|
| PEF Esterificação Direta | 188,93 |
| PEF+IPG Esterificação Direta | 248,53 |
| PEF Transesterificação | 184,28 |
| PEF+IPG Transesterificação | >260 |

- As cadeias poliméricas lineares, como as do PEF homopolímero, possuem maior facilidade de empacotamento e de formação de regiões cristalinas, quando comparadas às cadeias poliméricas ramificadas. As ramificações diminuem a regularidade da molécula e podem limitar ou até impedir totalmente a formação desses cristais (O'dian, 2004). O efeito das ramificações sobre a cristalinidade (X_c), medida por DRX, pode ser visto na Tabela 2. A Tabela 2 mostra que a cristalinidade diminui com a incorporação de IPG na cadeia polimérica, como já poderia ser esperado. Do ponto de vista prático, a maior dificuldade de cristalização do polímero pode ser interessante para aplicações que exijam grande transparência do produto final.

Tabela 2: Cristalinidade dos produtos, avaliados por DRX.

| Amostra | X _c |
|---------------------------------|---------------------------------|
| PEF Esterificação Direta | 52% (mais cristalino que o PET) |
| PEF+IPG Esterificação Direta | 0% (Amorfo) |
| PEF Transesterificação | 51% (mais cristalino que o PET) |
| PEF+IPG Transesterificação | 0% (Amorfo) |

A Tabela 3 mostra que a incorporação de IPG afeta pouco a es-

tabilidade térmica do material.

Tabela 3: Estabilidade Térmica dos Produtos, analisada por TGA.

| Amostra | Estabilidade Térmica |
|------------------------------|----------------------|
| PEF Esterificação Direta | 300°C |
| PEF+IPG Esterificação Direta | 300°C |
| PEF Transesterificação | 300°C |
| PEF+IPG Transesterificação | 300°C |

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de resinas à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), caracterizado pelo fato de que compreende uma etapa de esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico na presença de etilenoglicol, na qual o ácido 2,5-furanodicarboxílico sólido é adicionado ao etilenoglicol.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de esterificação ocorre em uma faixa de temperatura de 120°C a 300°C, preferencialmente entre 170°C e 230°C.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que compreende ainda uma etapa de transesterificação catalisada após a referida etapa de esterificação.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a etapa de transesterificação ocorre em uma faixa de temperatura de 180°C a 300°C, preferencialmente entre 190°C e 240°C, e em uma faixa de pressão de 0 KPa a 101,33 KPa (0 atm a 1 atm), preferencialmente na faixa de 1,01 KPa a 10,13 KPa (0,01 atm a 0,1 atm).

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a mistura reacional inicial usada na etapa de esterificação contém uma mistura de FDCA com etilenoglicol, com razões molares de OH:COOH que variam de 1:1 a 4:1, preferencialmente na faixa de 1:1 a 2:1.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que a mistura reacional inicial usada na etapa de esterificação contém uma mistura de FDCA com etilenoglicol, com razões molares de OH:COOH que variam de 5:1 a 1,5:1, mais preferencialmente na faixa de 4:1 a 2:1.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que são utilizados catalisadores na etapa de esterificação em uma faixa de concentração de 0,01 a 1 %, em massa, preferencialmente de 0,05 a 0,2 % em massa.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 7, caracterizado pelo fato de que os catalisadores na etapa de transesterificação são usados em uma faixa de concentração de 0 a 1 %, em massa, preferencialmente de 0,02 a 0,2 % em massa.

5 9. Processo, de acordo com a reivindicação 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que os catalisadores usados são catalisadores à base de óxidos ou sais orgânicos de manganês, estanho, zinco, antimônio, mais preferencialmente o óxido de antimônio ou o glicolato de antimônio.

10 10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de compreender a adição de glicerol e/ou derivados de glicerol durante a etapa de esterificação ou de transesterificação, ou de ambas

15 11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o derivado de glicerol é selecionado do grupo compreendendo 1,2-propanodiol (IPG), o 1,2-butanodiol, o 1,2-pentanodiol, o 1,2-hexanodiol, o 1-ol-2-metilol-propano, o 1-ol-2-metilol-butano, o 1-ol-2-metilol-pentano, o 3-oxialil-1,2-propanodiol, o 2-oxialil-1,3-propanodiol, o 3-oxiacetil-1,2-propanodiol, o 2-oxiacetil-1,3-propanodiol, ou suas misturas.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que é usado o 1,2-propanodiol.

20 13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que compreende ainda etapas adicionais de resfriamento, solidificação, pulverização e peletização da resina resultante.

25 14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que a resina resultante é submetida a uma etapa adicional de polimerização em estado sólido.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a etapa adicional de polimerização ocorre em uma faixa de temperaturas de 80°C a 210°C, preferencialmente entre 150°C e 190°C.

30 16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que em todas as etapas é usado um gás inerte, preferencialmente nitrogênio.

17. Resina à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), ca-

racterizada pelo fato de serem obtidas pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 16.

18. Uso de uma resina como definida na reivindicação 17, caracterizado pelo fato de ser na fabricação de filmes, embalagens, fibras e peças
- 5 extrusadas.

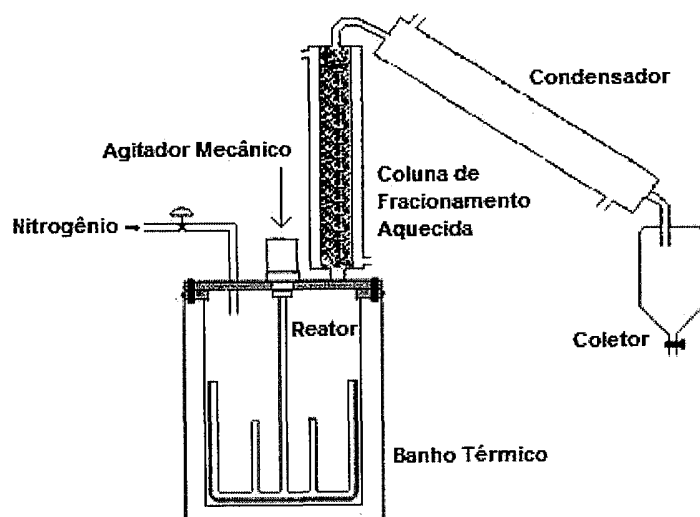


Fig. 1

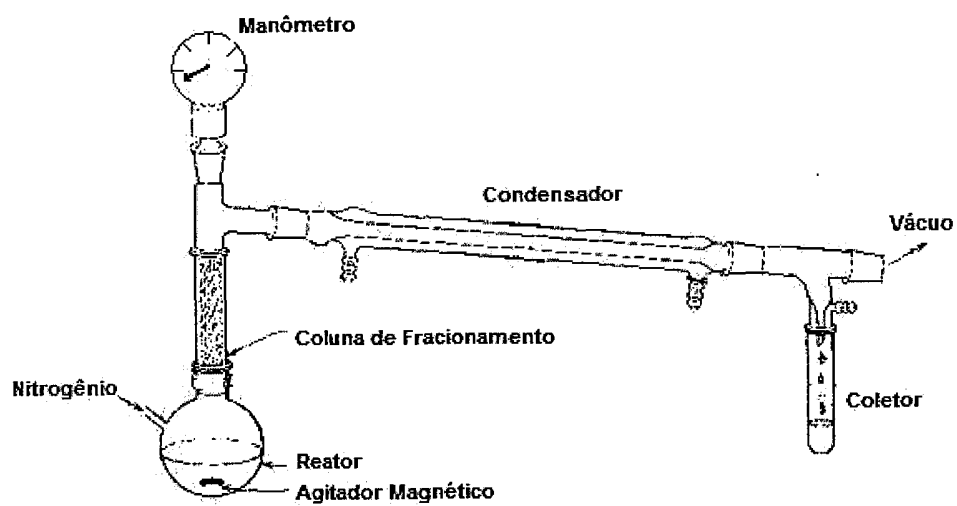


Fig. 2

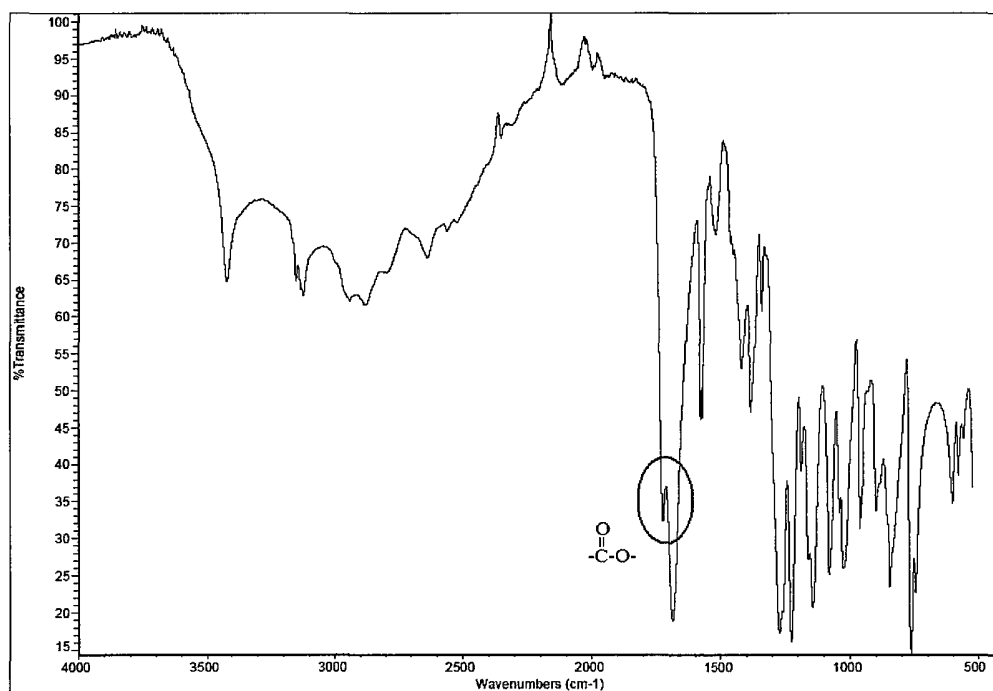


Fig. 3

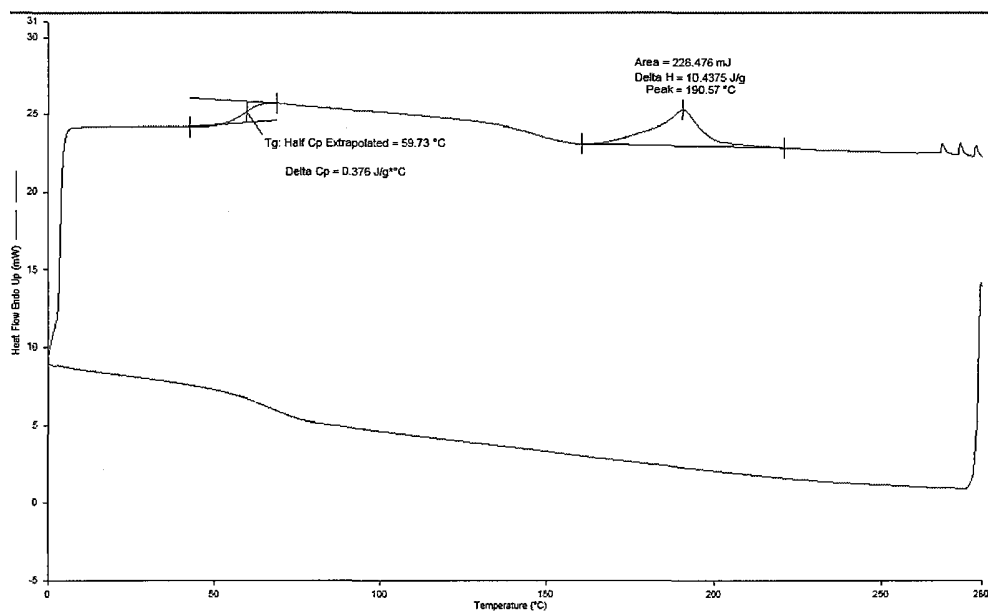


Fig. 4

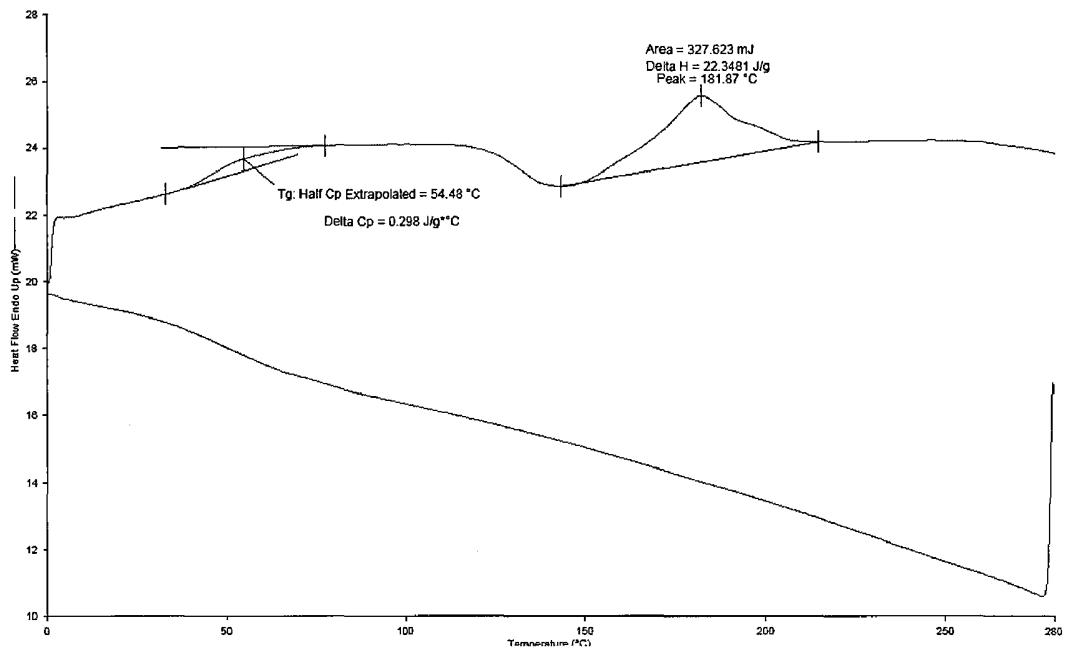


Fig. 5

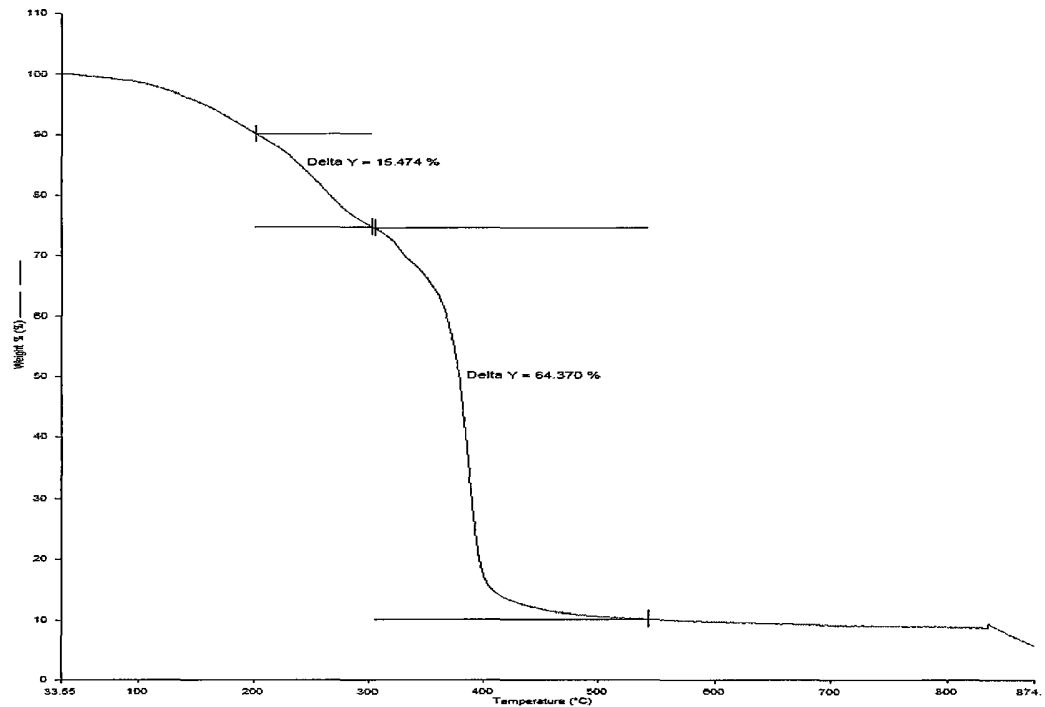


Fig. 6

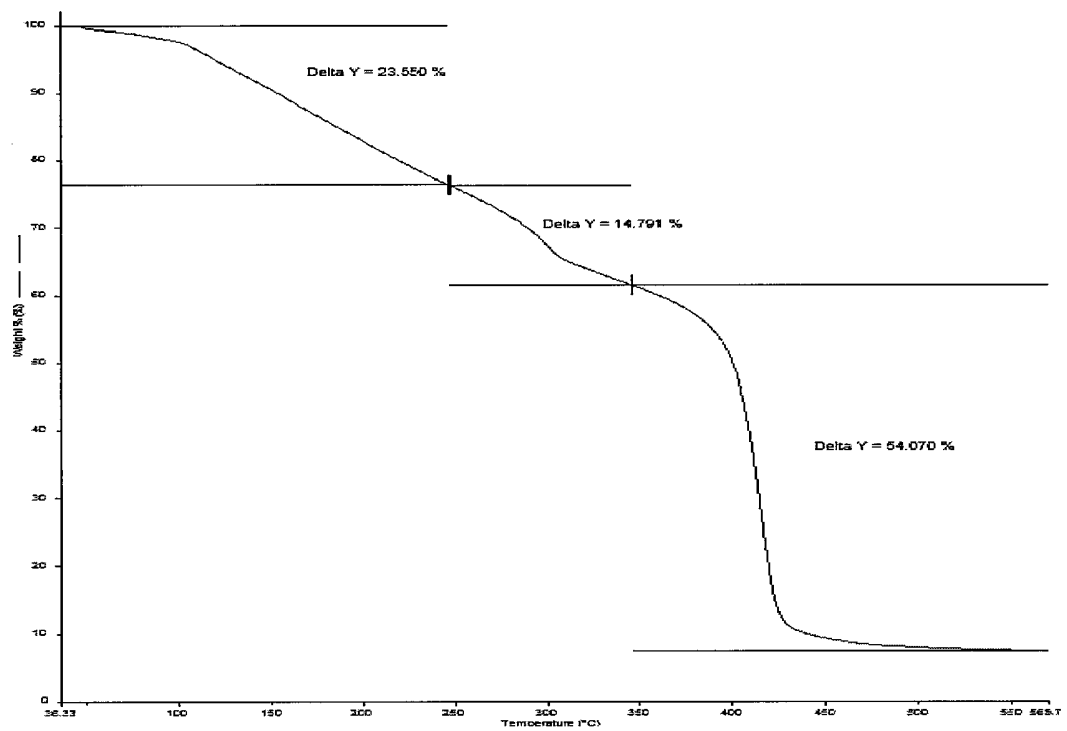


Fig. 7

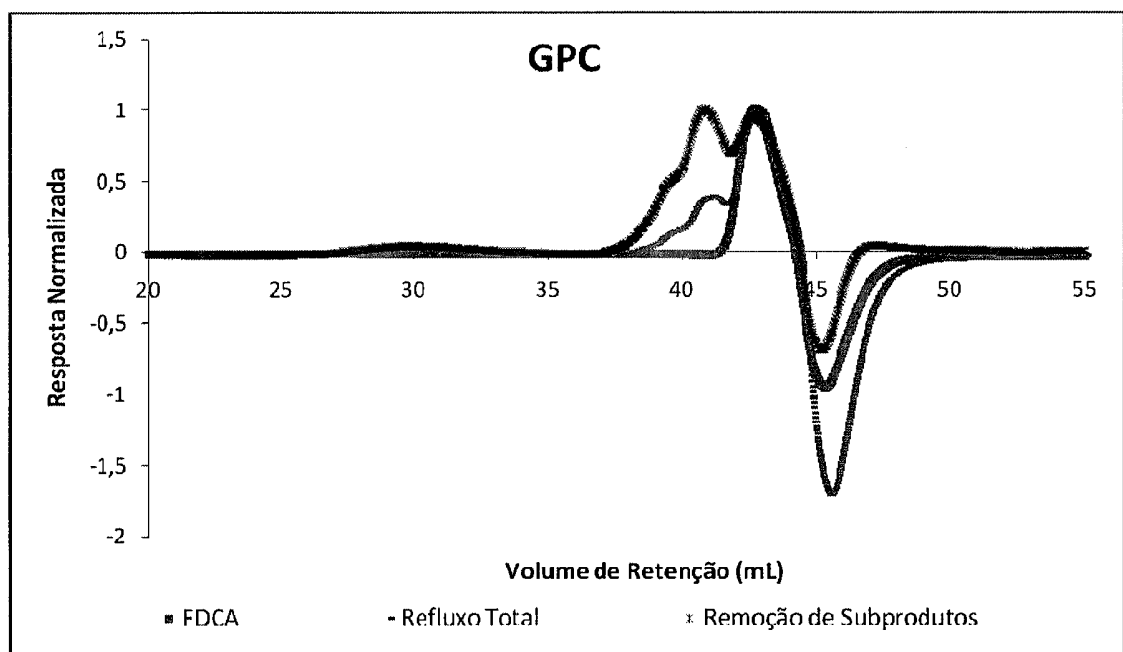


Fig. 8

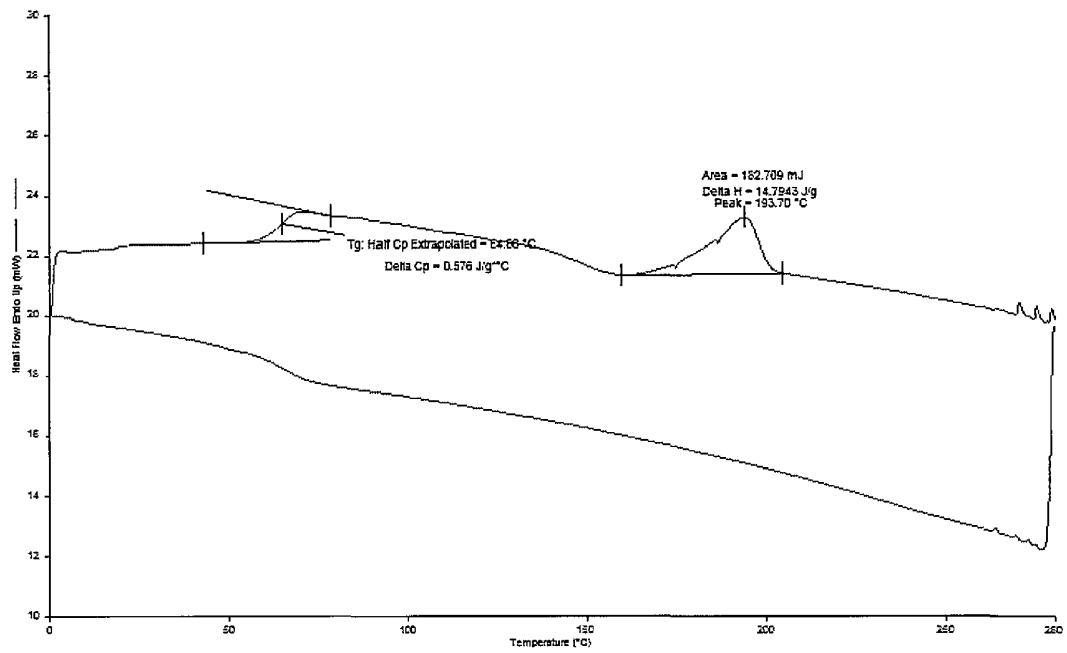


Fig. 9

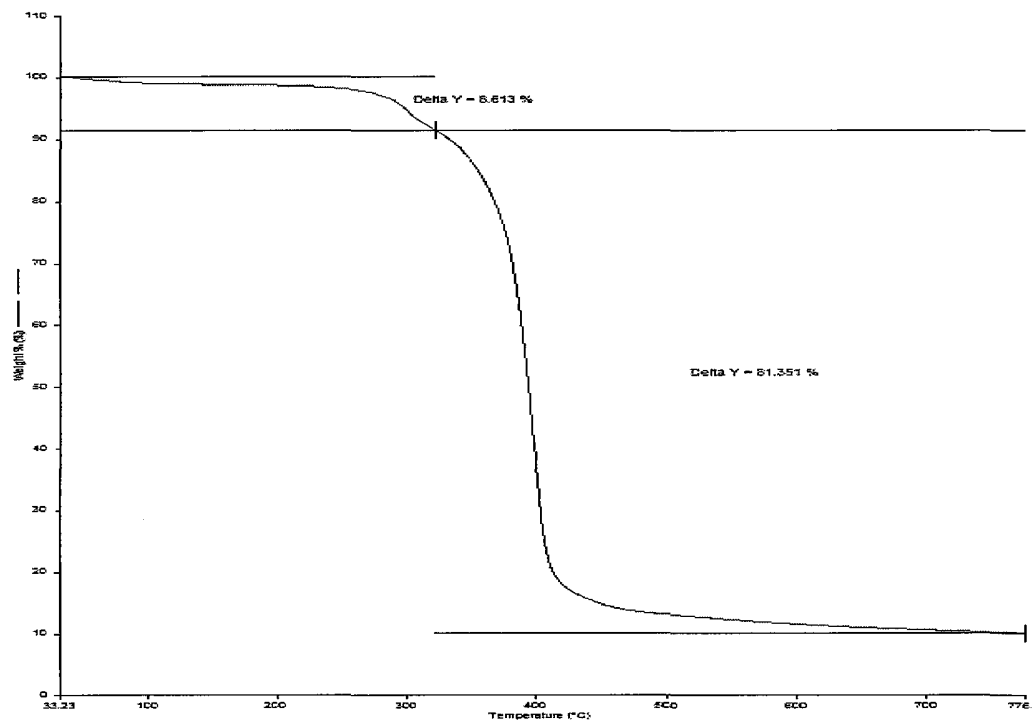


Fig. 10

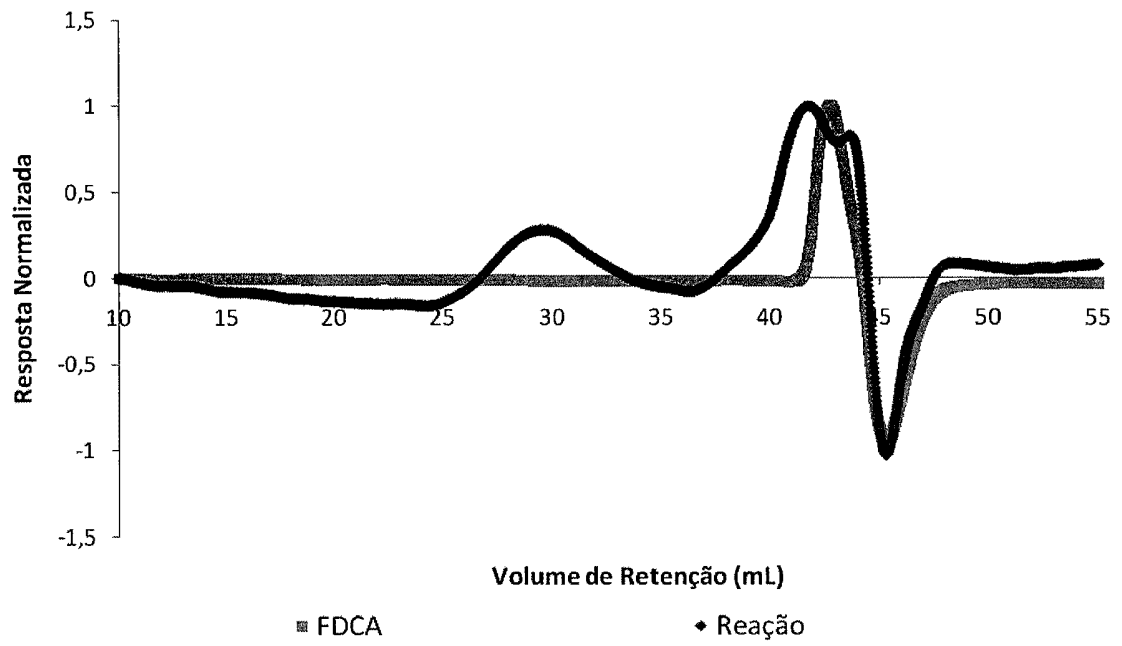


Fig.11

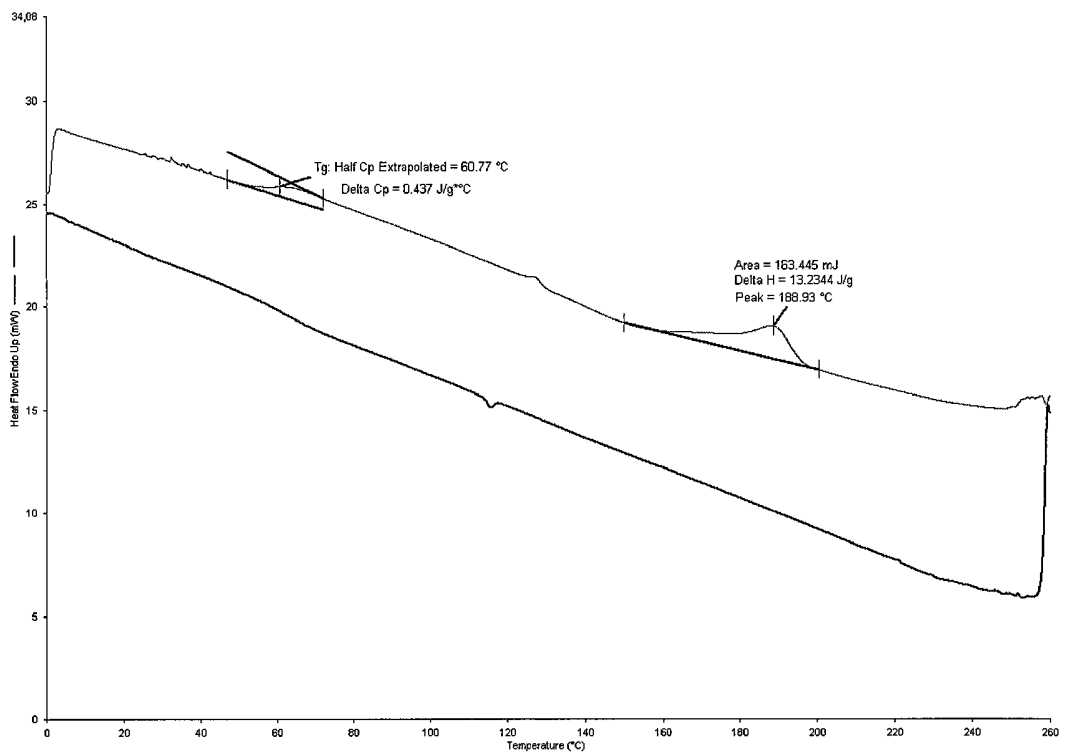


Fig. 12

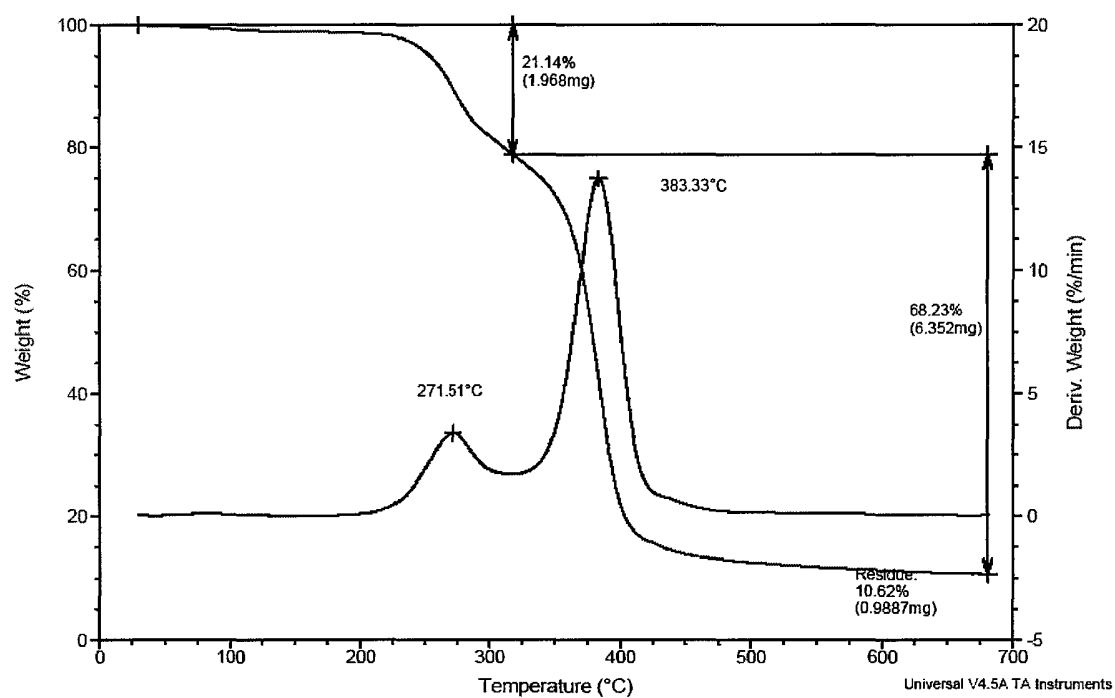


Fig. 13

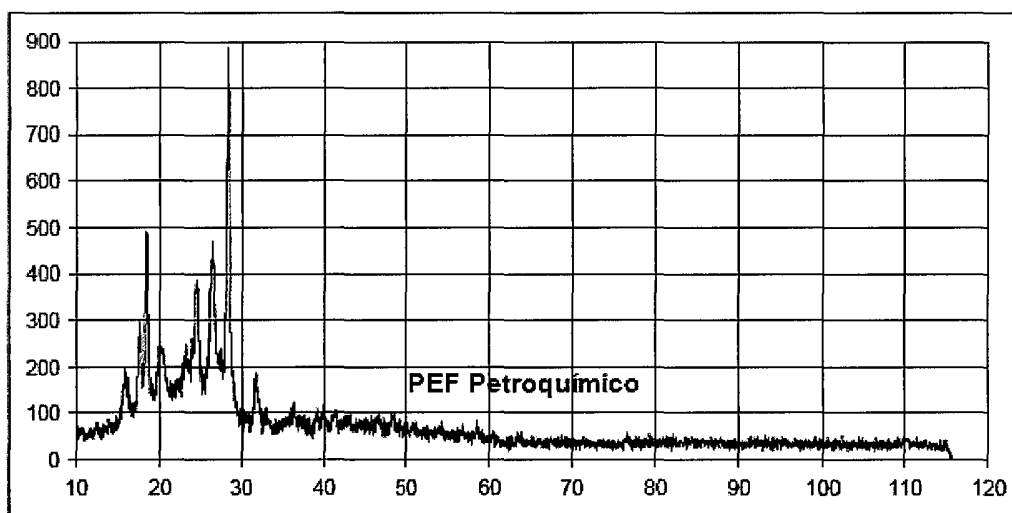


Fig. 14



Fig. 15

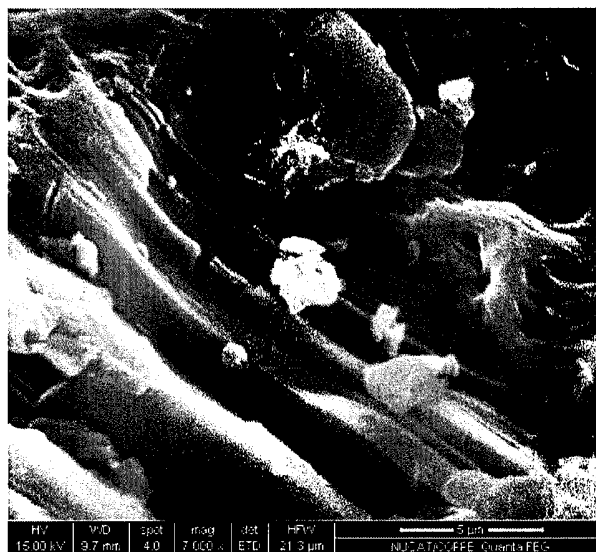


Fig. 16



Fig. 17

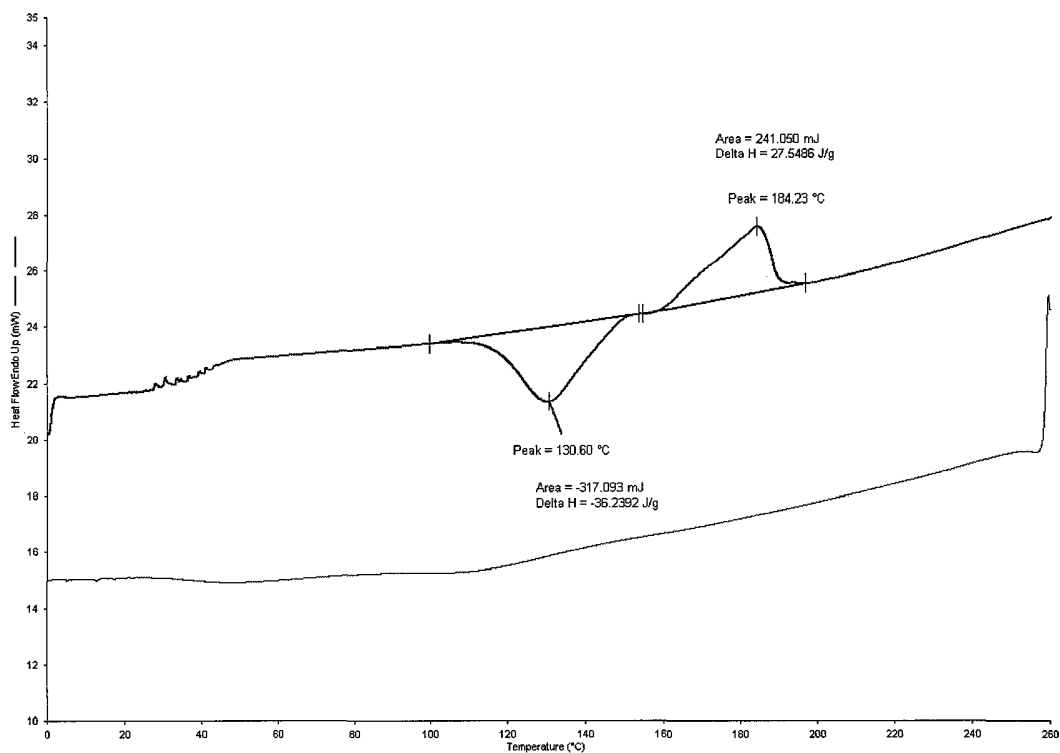


Fig. 18

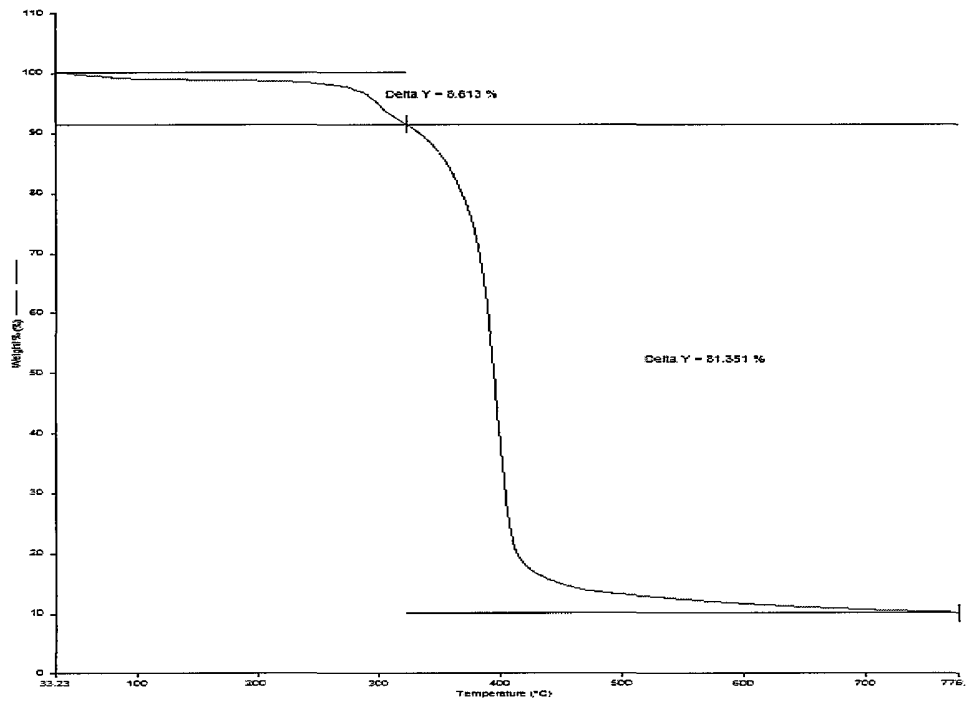


Fig. 19

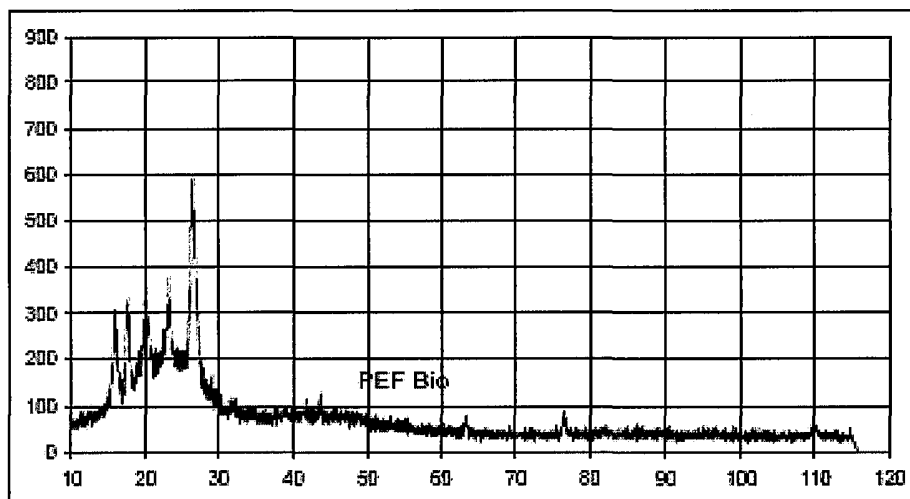


Fig. 20

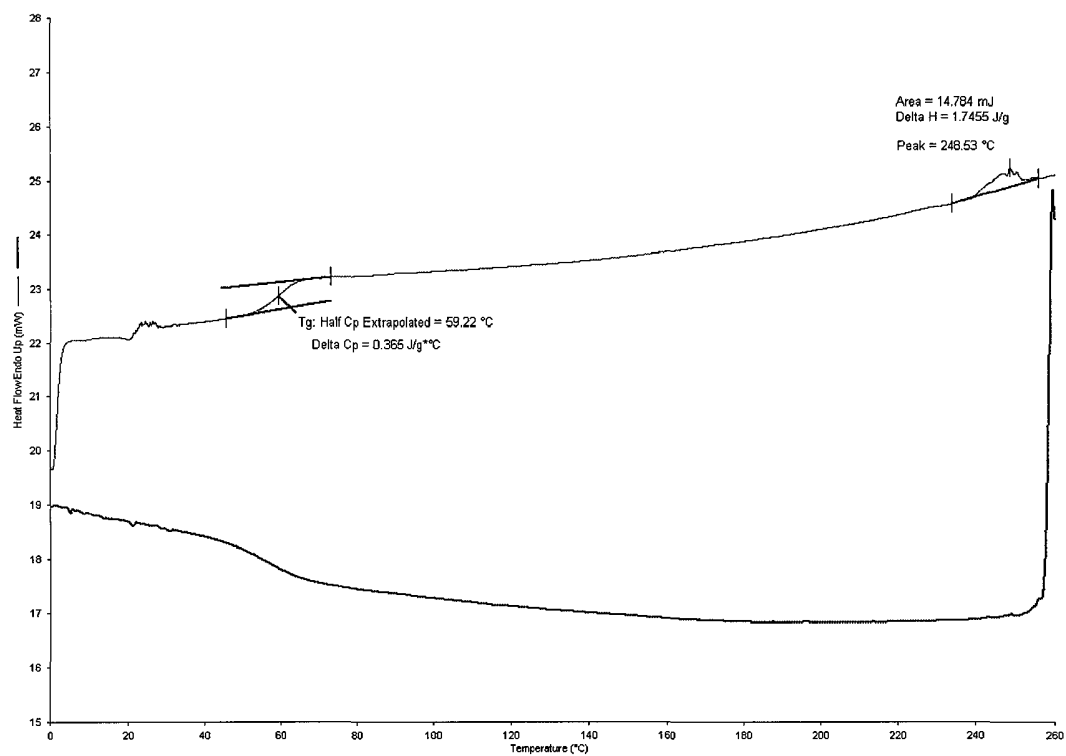


Fig. 21

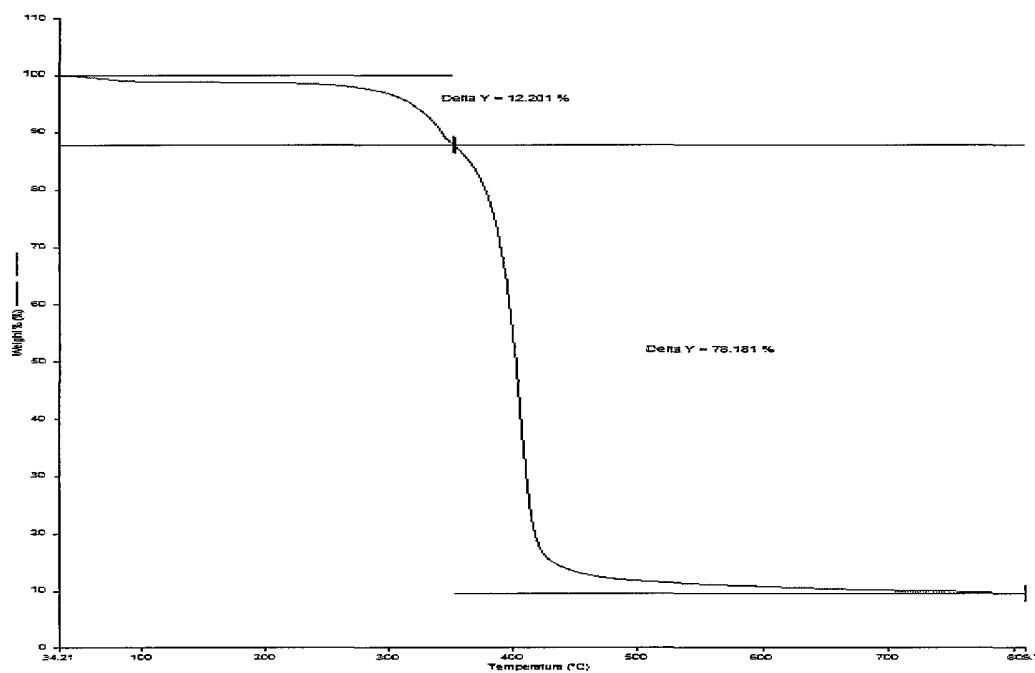


Fig. 22

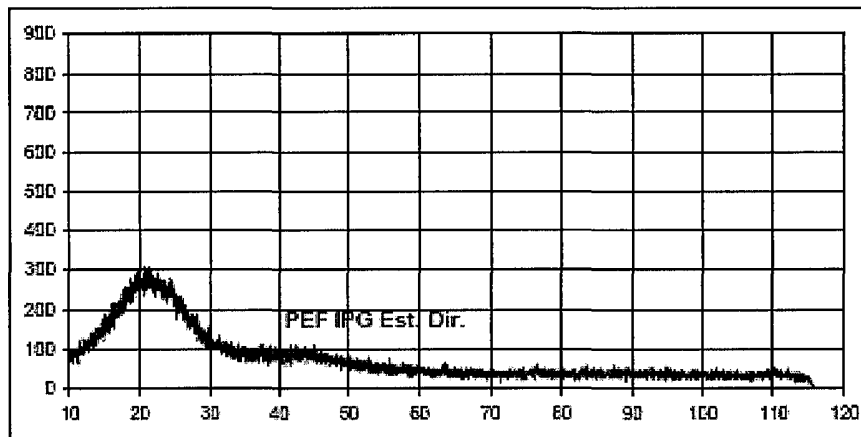


Fig. 23

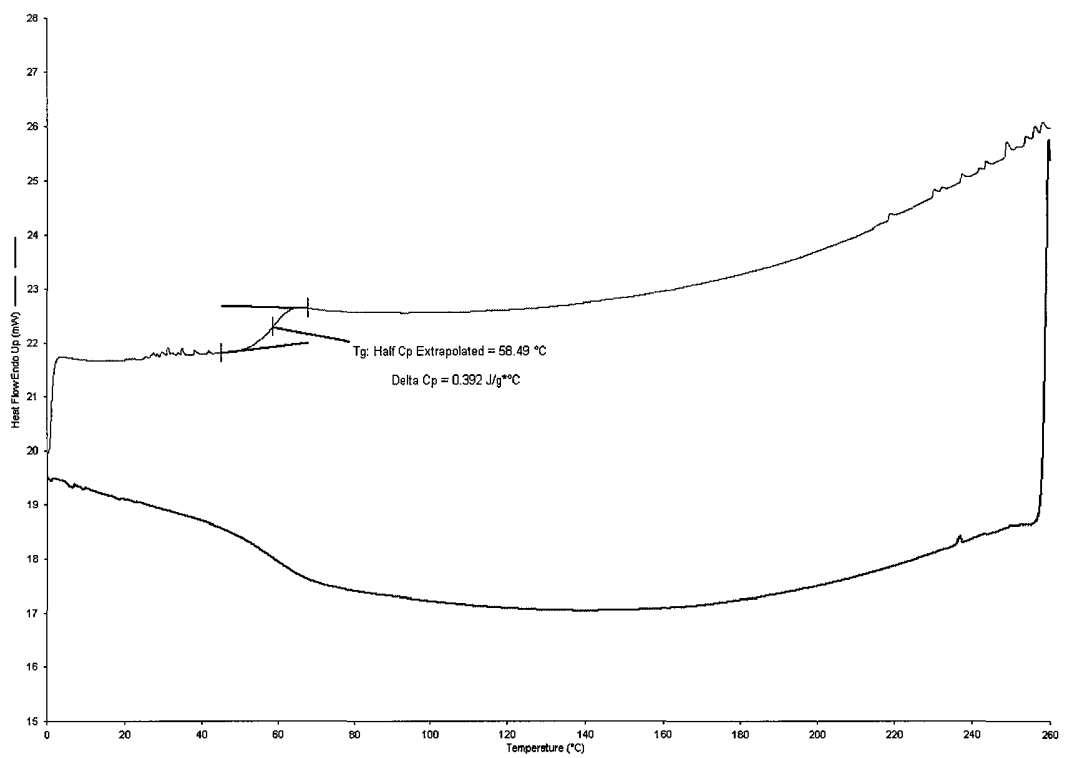


Fig. 24

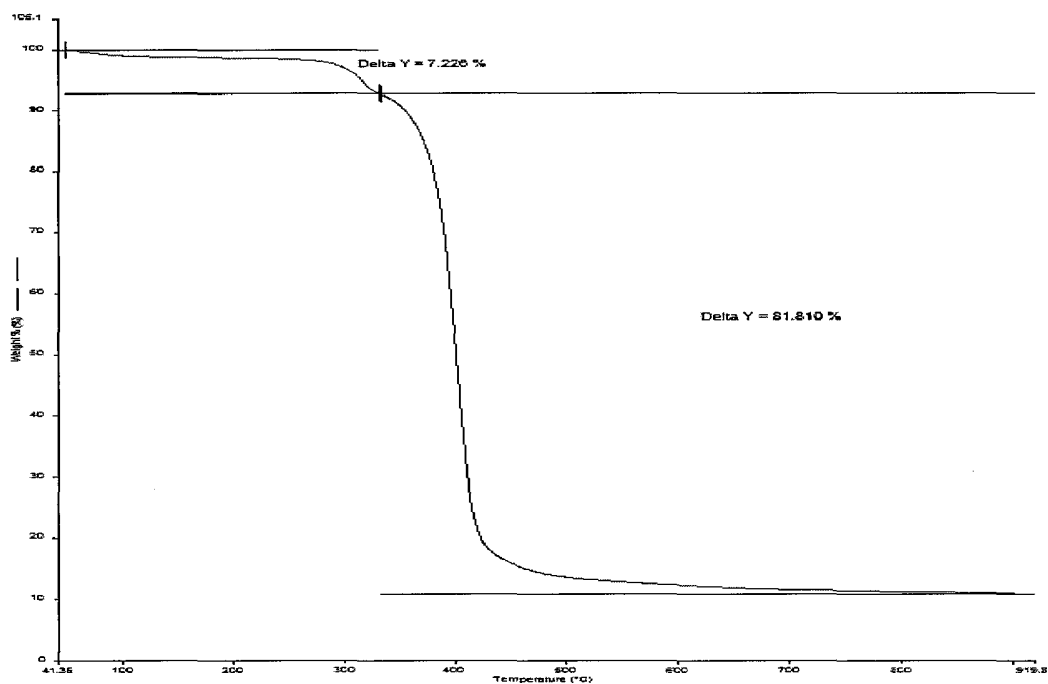


Fig. 25

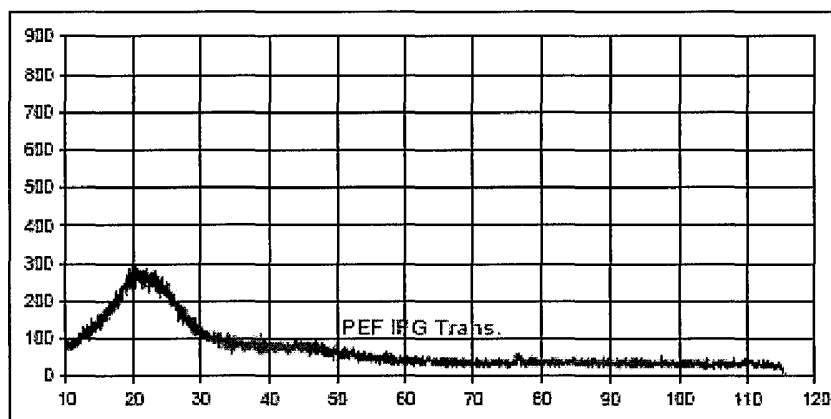


Fig. 26

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE RESINAS À BASE DE POLI(2,5-FURANODICARBOXILATO DE ETILENO), RESINAS À BASE DE POLI(2,5-FURANODICARBOXILATO DE ETILENO) E USO DAS REFERIDAS RESINAS".**

A presente invenção refere-se a um processo para produção de resinas à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) compreendendo a polimerização do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) na presença de etilenoglicol, à resinas à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), bem como ao uso das referidas resinas na fabricação de filmes, embalagens, fibras e peças extrusadas.